

STEFAN SĘKOWSKI

ELEMENTARZ CHEMII ORGANICZNEJ

CHEMIA DLA CIEBIE

STEFAN SĘKOWSKI

ELEMENTARZ CHEMII ORGANICZNEJ



WYDAWNICTWA SZKOLNE I PEDAGOGICZNE

Okładkę projektował
Jakub Erol

Ilustracje wykonali
Stanisław Kozaczyński
Jan Giżycki



Redaktor
Zofia Celińska

Redaktor techniczny
Zofia Chyża

Korektor
Danuta Boniecka

Warszawa 1978
Wydawnictwa Szkolne i Pedagogiczne
Wydanie drugie. Nakład 15000+220 egz.
Arkuszy druk. 9,25/32: wyd. 12,18.
Oddano do składania 4 X 1976 r.
Podpisano do druku 28 X 1977 r.
Druk ukończono w styczniu 1978 r.
Zam. nr 3543/1295 Cena zł 30,—
Papier 2-str. powlek. sat.
kl. V, 2-str. 70×100 cm
WSiP Zakłady Graficzne w Bydgoszczy



ZAMIAST WSTĘPU

W poprzednich książeczkach z serii ,,Chemia dla Ciebie'', a więc w ,,Moim laboratorium'', w ,,Elektrochemii domowej'', w dwóch tomikach ,,Ciekawych doświadczeń'', a przede wszystkim w ,,Pierwiastkach w moim laboratorium'' przewędrowaliśmy wspólnie, wzdłuż i wszerz przez cały układ okresowy dziadka Mendelejewa.

To ostatnie stwierdzenie może wywołać istną burzę Twoich protestów:

— Ładny mi prawie cały układ okresowy — zawołasz. —

Przecież dziś znamy już 104 pierwiastki, a w książeczce „Pierwiastki w moim laboratorium'' zostały omówione zaledwie 23.

Tak, masz rację, bliżej zapoznaliśmy się rzeczywiście zaledwie z 1/4 pierwiastków.

Zastanów się jednak, czy jest to dużo, czy mało?

Moim zdaniem jest to ilość zupełnie wystarczająca, a co najważniejsze, ilość oparta na realnych, nawet dość optymistycznych Twoich możliwościach, jako chemika, bądź co bądź — amatora.

Oczywiście skłonny jestem zapewnić Cię oraz wszystkich innych miłośników eksperymentu, że doświadczenia z renem są zajmujące, z samarem pouczające, z uranem ciekawe, a z fermem wręcz pasjonujące, tylko, że hmm, jakby tu pokonać te „drobne'' trudności odczynnikowo-surowcowe?

Ja wiem, że młodość i entuzjazm czynią cuda. Jednak do tej pory nie spotkałem jeszcze takiego zapaleńca, który po otrzymaniu ode mnie przepisu na farby świecące bez uprzedniego ich naświetlenia, poradził sobie z ich wykonaniem. Skoro bowiem do ich spreparowania konieczny jest jakikolwiek związek pierwiastka promieniotwórczego, to bez niego tego typu farby świecącej nie będzie. I sam Salomon z pustego nie umiał nalać.

Dlatego też, po dłuższym namyśle zdecydowałem, że w naszej dotychczasowej wędrówce po układzie okresowym, obecnie zatrzymamy się przy bohaterze i patriarsze grupy IV, a więc przy węglu.

Co prawda i jemu poświęciliśmy jeden rozdział w książce o pierwiastkach, ale bądźmy sprawiedliwi. Przecież obecnie znamy ponad 900000 związków węgla, zaś pozostałe 103

pierwiastki nie tworzą nawet 50000 związków nieorganicznych. Jasne więc, że węglowi i jego związkom należy się samodzielna książeczka.

I dlatego tym razem zajmiemy się chemią organiczną. Uczciwie muszę tu przyznać, że i Ty i Twoi Koledzy już od dawna w swoich listach dopominaliście się o podjęcie tematyki doświadczeń z dziedziny chemii organicznej. Ja jednak rok za rokiem zwlekałem. Dlaczego? — Otóż z bardzo prozaicznych przyczyn surowcowo-wyposażeniowych.

O ile bowiem do przeprowadzenia większości doświadczeń z chemii nieorganicznej wystarczy z zasady probówka, palnik, zlewka, a z surowców pospolite kwasy oraz kreda, wapno, opiłki metali, stary utrwalacz i powiedzmy 10 innych, to w chemii organicznej sprawa przedstawia się już o wiele trudniej,

Oczywiście, że zakres i efektowność doświadczeń ze związkami węgla jest bezkonkurencyjna, ale nic nie przychodzi na tym świecie za darmo. I tak — do przeprowadzenia eksperymentów z chemii organicznej konieczne jest m.in. posiadanie kilku termometrów, chłodnicy wodnej i powietrznej, kolb z dwiema i trzema szyjkami, mieszadeł mechanicznych, łaźni wodnej, zestawu do próżniowego sączenia i jeszcze innych urządzeń. Pozornie są one błahe, lecz ich brak z zasady uniemożliwi Ci przeprowadzenie wymarzonych doświadczeń. Również i surowce oraz odczynniki będą tu znacznie trudniejsze do nabycia niż sól kamienna, bądź nawóz sztuczny — saletra.

Nie przesądzajmy jednak sprawy z góry i nie wyolbrzymiajmy trudności. Przecież dla chętnego o wiele mniej jest rzeczy trudnych niż dla malkontenta.



Natomiast moim obowiązkiem jest w tym miejscu zwrócić Ci uwagę i zaapelować do Twego poczucia odpowiedzialności, bo w większości doświadczeń będziesz miał do czynienia z łatwo palnymi cieczami, jak też i żrącymi substancjami. Jedno głupie niedopatrzenie, fałszywy krok, czy niepodporządkowanie się przepisowi, np. co do ilości potrzebnych surowców, mogą drogo kosztować.

Jednak pomimo najlepszych nawet chęci i staranności, doświadczenia oznaczone gwiazdką mogą być wykonywane **jedynie** pod okiem nauczyciela lub odpowiedniego opiekuna.

Jestem daleki od wylewania łez nad Twoimi poparzonymi palcami. Nawet gotów jestem nie przejąć się dziurą w ukochanych dżinsach czy szałowej, najmodniejszej koszuli, zwłaszcza jeżeli stanie się to wskutek nieprzestrzegania podanych zasad bezpieczeństwa pracy. Ale tu nie chodzi tylko o Ciebie. Powtarzałem to co prawda wiele razy, ale to nic, powtórzę jeszcze raz. — Każda kropla kwasu na ubraniu, podłodze

czy firance, każda najdrobniejsza szkoda wywołana skutkami doświadczeń jest nożem wbijanym w plecy sprawie upowszechniania chemii wśród młodzieży, jest antyambasadorem zakładania domowych laboratoriów u Twoich kolegów.

Swoją staranną i rozważną pracą pomóż mi udowodnić otoczeniu, że pomiędzy eksperymentem chemicznym, a pożarem, zatruciem czy jakąkolwiek inną szkodą nie musi wcale stać znak równości.

Gdy piszę tę książeczkę jest lato i strasznie dużo wokół słyszy się o pożarach. Abym mógł skończyć swoją pracę spokojnie, musisz mi obiecać, że Ty pożaru w żadnym przypadku nie spowodujesz. Pamiętaj więc, że jeżeli, no tak jeżeli zapaliłoby Ci się coś w trakcie pracy, to najbardziej uniwersalnym środkiem gaszącym jest koc, narzuta, nawet przygnieciona poduszka, krótko mówiąc, odcięcie dopływu powietrza, a więc i tlenu. Bo wtedy to już nie ma czasu na rozważania, co jest źródłem ognia i jaki środek byłby najskuteczniejszy. A że się zniszczy narzuta? — Przecież słyszeliście, że „nie czas żałować róż, gdy płoną lasy".

I starym już zwyczajem przypominam: jeżeli masz kłopot zupełnie nierozwiązalny, pytanie, które mimo poważnych poszukiwań nie ma wciąż odpowiedzi, gdy reakcje kilkakrotnie powtarzane nie chcą wychodzić i ogarnia Cię już „czarna rozpacz", pisz na adres:

Dział Łączności z Czytelnikami
Redakcja „Młodego Technika"
00-389 Warszawa, Spasowskiego 4



1. ABC SKŁADU ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH

Królestwo i jego mieszkańcy

Królestwo związków organicznych jest rozległe i niezmiernie liczne. Jak Ci już wspomniałem, znamy obecnie ok. 900000 związków. To ogromne królestwo podzielić możemy na udzielne księstwa, którymi są takie grupy związków jak: alkohole, kwasy, aldehydy, estry, ketony itd. Nas jednak w tej chwili interesuje bardziej skład

ludności całego królestwa, z punktu widzenia — nazwijmy to — rasy.

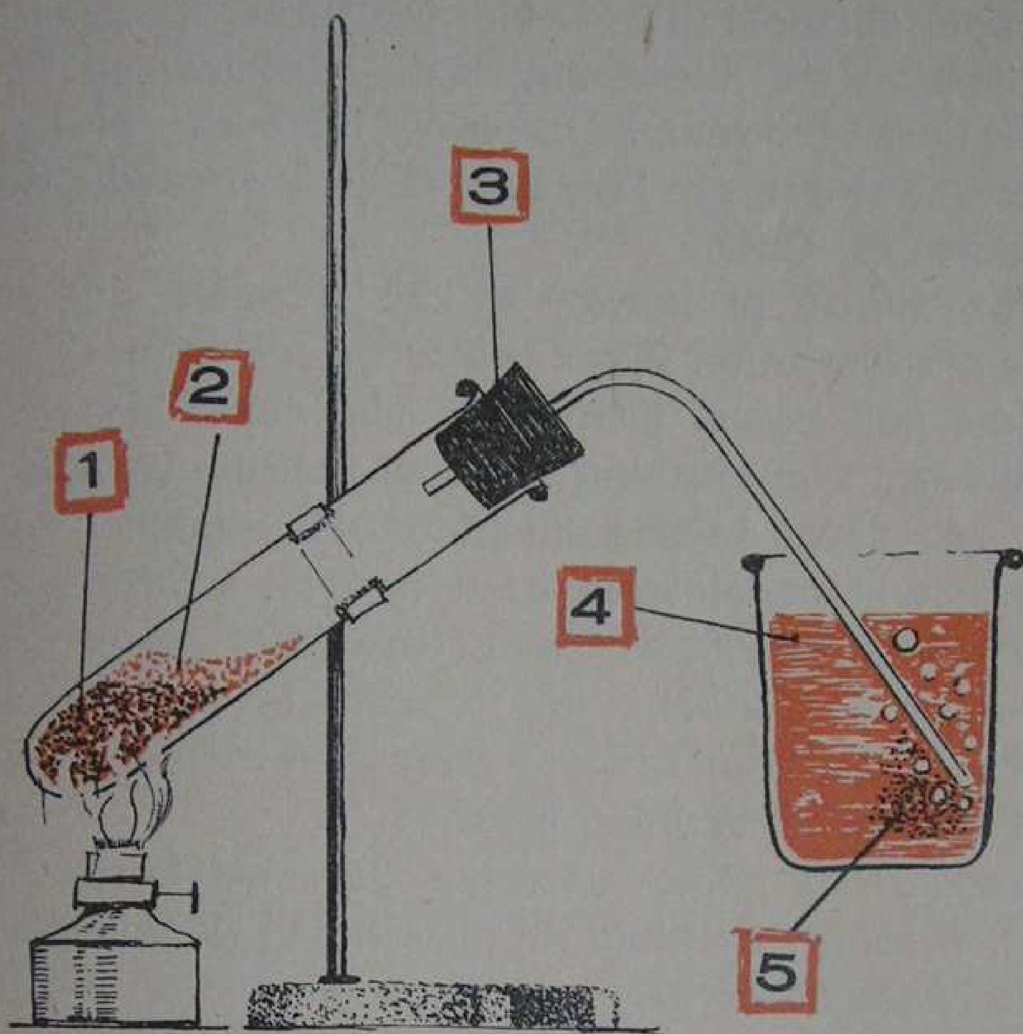
Okaże się wtedy, że ponad 40% ludności stanowi rasa czarna, czyli pierwiastek węgiel, dalej idzie około 25% rasy białej, tzn. wodoru, około 20% rasy żółtej, a więc tlenu, około 5% rasy czerwonej, czyli azotu, resztę zaś stanowią siarka oraz rodzina chlorowców (chlor, brom, jod).

Dlatego też, zanim rozpoczniemy objazd poszczególnych ważniejszych i ciekawszych księstw tego potężnego królestwa związków organicznych, musisz najpierw opanować umiejętność identyfikacji poszczególnych „ras".

Rasa czarna, czyli na tropach węgla

Połóż na dnie parowniczki kawałek jabłka, mięsa, kostkę cukru lub nawet skrawek tkaniny. Po dłuższym lub krótszym ogrzewaniu palnikiem, czemu towarzyszyć będzie wydzielanie się potężnych ilości niezbyt miłego zapachu i dymu, w parowniczce pozostanie wreszcie szczypta czegoś czarnego. Potocznie mówimy, że badane ciało uległo rozkładowi, zwęgleniu. A więc związki organiczne podczas ogrzewania ulegają zwęgleniu. Ba, ale przecież nie każdemu psu jest na imię Burek. Ile to związków nieorganicznych ogrzewanych ciemnieje lub wręcz czernieje. Czyli — oponujesz — nie zawsze czarna barwa po ogrzaniu musi oznaczać zwęglanie.

Wobec tego musimy znaleźć jakąś prostą metodę na bezbłędne wykrywanie węgla w związkach organicznych.



1 CuO Z CUKREM LUB MĄKĄ

2 TLENEK MIEDZIOWY

3 SZCZELNY KOREK GUMOWY

4 $Ca(OH)_2$

5 TU CIECZ MĘTNIEJE

Spróbuj postąpić tak. — Na dno suchej i czystej probówki nasyp 4 cm^3 mieszaniny tlenku miedziowego, CuO*) np. z cukrem, trocinami drzewnymi lub mąką. Następnie mieszaninę tę przysyp jeszcze 2—3 cm warstewką tlenku miedziowego, CuO.

Teraz musisz probówkę zatkać szczelnie gumowym korkiem z otworem. Przez otwór ten przechodzi zgięta łagodnie pod kątem prostym cienka rurka szklana.

Probówkę z mieszaniną zamocuj ukośnie w łapie statywu, zaś drugi koniec cienkiej rurki szklanej zanurz do probówki napełnionej bezbarwnym, świeżo sporządzonym, klarownym, wodnym roztworem wodorotlenku wapniowego, $Ca(OH)_2$ lub wodorotlenku barowego, $Ba(OH)_2$. Całą zmontowaną aparaturę do wykrywania węgla widzisz na rysunku na s. 11.

Rozpoczynasz teraz powolne ogrzewanie dna probówki, w której znajduje się mieszanina tlenku miedziowego z badanym związkiem organicznym.

Po chwili przez wylot rurki, tkwiący w roztworze wodorotlenku, poczną uchodzić pęcherzyki gazu. Jest to po prostu powietrze wyparte z probówki wskutek rozszerzania się, a więc i związaną z tym zmianą objętości.

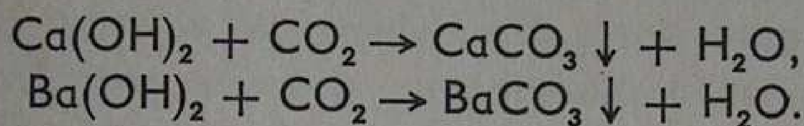
Ale po paru minutach, gdy ogrzewanie stanie się już intensywniejsze, z wylotu rurki poczną uchodzić pęche-

---

*) Potrzebny do tego doświadczenia tlenek miedziowy otrzymasz z łatwością sam, dodając roztwór wodorotlenku potasu do roztworu siarczanu miedzi, $CuSO_4$. Opadający na dno naczynia niebieskozielony osad $Cu(OH)_2$ trzeba pogotować parę minut, po czym, gdy przejdzie już w czarny CuO, odsączyć i wysuszyć.

rzyki, które... ależ tak, proszę, przyjrzyj się im dokładnie, powodują mętnienie wodorotlenku wapniowego.

Jako wytrawny fachowiec z dziedziny reakcji związków nieorganicznych, doskonale wiesz, że zarówno wodorotlenek wapniowy, jak też i wodorotlenek barowy mętnieją pod wpływem zetknięcia się z dwutlenkiem węgla. Zachodzi wówczas dobrze znana reakcja tworzenia się osadu nierozpuszczalnych węglanów:



$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 \downarrow + H_2O,$$
$$Ba(OH)_2 + CO_2 \rightarrow BaCO_3 \downarrow + H_2O.$$

Skoro więc roztwór wodorotlenku zmętniał, stąd prosty wniosek, iż w wyniku prażenia próbki musiał się wydzielić gaz: dwutlenek węgla. Tak więc nie żadna zwodnicza czarna barwa preparatu, lecz udokumentowana reakcją analityczną obecność CO_2 jest dla Ciebie dowodem, iż badana próbka zawierała jakieś związki węgla. W wyniku bowiem ogrzewania wszelkich związków organicznych z tlenkiem miedziowym do temperatury powyżej 400°C związki te ulegają rozkładowi, przy czym tlenek miedziowy CuO utlenia węgiel (spala) do CO_2, sam ulegając redukcji. Z kolei CO_2 w zetknięciu z wodorotlenkami wapnia lub baru daje biały osad węglanów.

Zapamiętaj więc dobrze tę reakcję. Chcąc w jakimkolwiek związku wykryć węgiel, badany preparat mieszasz z tlenkiem miedziowym i prażysz do temperatury około 400°C. Zmętnienie roztworu $Ca(OH)_2$ lub $Ba(OH)_2$ świadczyć będzie, że gaz uchodzący z probówki zawiera CO_2, czyli w skład badanego związku wchodził na pewno węgiel.

Uwaga na górną część probówki, czyli pierwsze zetknięcie z rasą białą

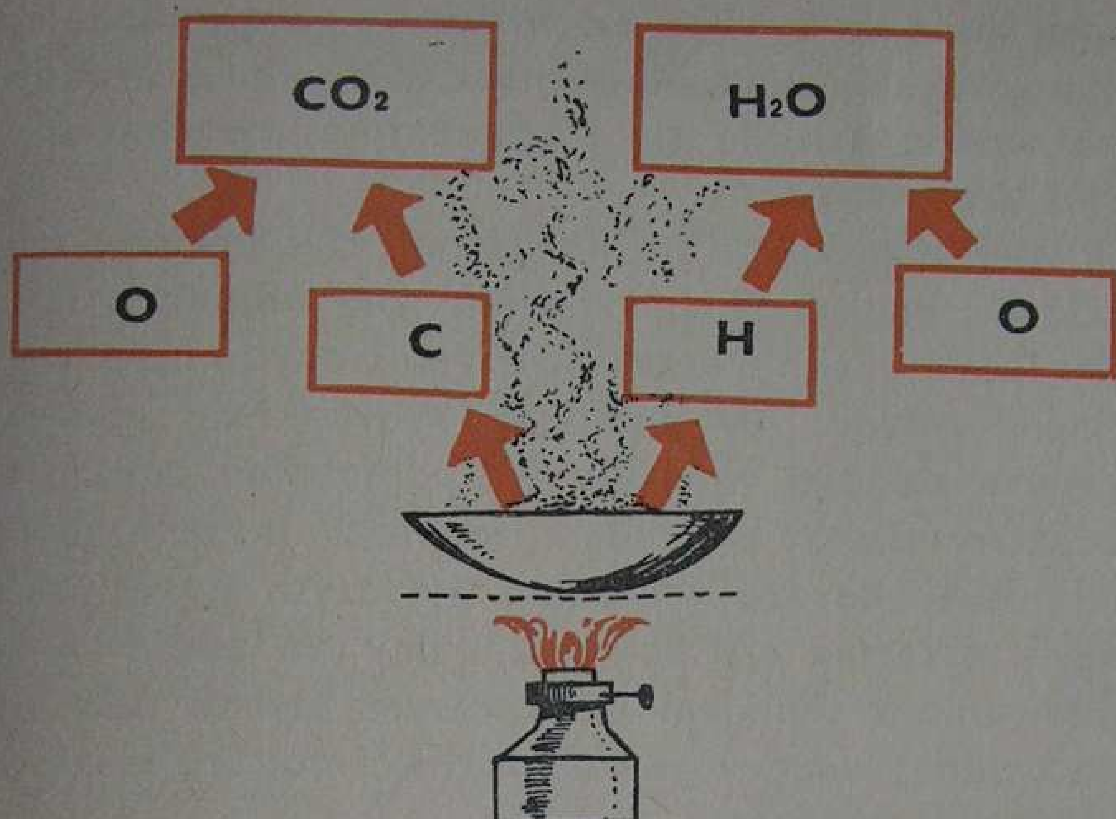
Na to hasło Twoje oczy są już zapewne zwrócone na górną część probówki, tę przy korku, w której prowadzimy ogrzewanie badanego preparatu z tlenkiem miedziowym. Aby ułatwić sobie zadanie, górną część probówki owiń na minutę paskiem mokrej bibuły.

Jeden rzut oka i teraz wyraźnie widzisz, że wnętrze probówki w okolicy korka pokryte jest drobniutkimi kropelkami rosy. Te maleńkie kropelki, to po prostu para wodna skroplona na wewnętrznych ściankach probówki.

Ba, ale skąd się wzięła w probówce ta woda?

Przede wszystkim musisz sprawdzić, czy przypadkiem nie wydzieliła się ona z któregoś z wilgotnych preparatów. A więc wykonaj następujące doświadczenie. — W małych parowniczkach susz w temperaturze 100°C przez godzinę tlenek miedziowy, CuO oraz np. cukier lub papier. Następnie z tych całkowicie już wolnych od wody preparatów sporządź mieszaninę (papier musisz bardzo drobno pokroić), umieść ją w probówce, przysyp warstwą tlenku miedziowego i rozpocznij powolne ogrzewanie.

Nic z tego. I tym razem na górnej, chłodniejszej części probówki (zwłaszcza po oziębieniu mokrą bibułą), zbiorą się drobne kropelki rosy. Z uwagi na poprzednie przygotowanie preparatów, pojawienie się pary wodnej nie może być już wynikiem ich zawilgocenia. Innymi słowy, para wodna musiała powstać jedynie w wyniku ogrzewa-



SILNE OGRZEWANIE ZWIĄZKÓW ORGANICZNYCH Z TLENKIEM MIEDZIOWYM

nia naszej probówki z tlenkiem miedziowym, czyli pomiędzy tymi związkami zaszła jakaś reakcja chemiczna. Aby jednak upewnić się, czy owe kropelki na pewno stanowią skroploną parę wodną, możesz do wylotu probówki wprowadzić bezwodny siarczan miedzi. W tym celu odrobinę białego proszku $CuSO_4$ umieść w zagięciu paska suchej bibuły i wprowadź do wylotu probówki. Zniebieszczenie białego proszku $CuSO_4$ będzie ostatecznym dowodem, iż siarczan miedziowy zetknął się z wodą.

Jednym z najwierniejszych i najczęstszych towarzyszy węgla jest wodór. Podczas silnego ogrzewania związków organicznych z tlenkiem miedziowym wydzielający się

węgiel spala się na CO_2, zaś wodór na parę wodną, H_2O. Wskutek ochłodzenia, na górnej części ścianek probówki para wodna skrapla się i kondensuje, tworząc znane Ci już kropelki rosy.

A więc pojawienie się na górnej, chłodniejszej części probówki drobniutkich kropelek rosy świadczy, iż badany, lecz uprzednio oczywiście wysuszony związek węgla zawiera wodór. Ale pamiętaj. Warunkiem uczciwego wysnucia takiego wniosku jest poprzednie bardzo dokładne wysuszenie badanego preparatu. Bo zastanów się tylko. Jeżeli bardzo dokładnie wysuszysz mąkę, cukier, trociny drzewne czy kawałek gumy, to pod wpływem ogrzewania z tlenkiem miedziowym zawsze powstanie para wodna, świadcząca o zawartości wodoru w składzie badanego preparatu.

Natomiast w przypadku ogrzewania w probówce z tlenkiem miedziowym kawałka świeżego mięsa, ziemniaka czy świeżej sosnowej żywicy, jeszcze przed rozkładem tych związków organicznych rozpocznie się uchodzenie pary wodnej. Po prostu mięso czy też ziemniak zawiera kilkadziesiąt procent wody. Chcąc więc zbadać skład chemiczny preparatów organicznych zawierających wodę, musisz je uprzednio bardzo dokładnie wysuszyć.

Radzę Ci szczerze, wykonaj opisane doświadczenie. Nabierzesz wstępnej wprawy w prowadzeniu eksperymentów ze związkami węgla.

Trudności z rasą żółtą, czyli jak wykryć tlen?

Uprzedzam Cię lojalnie, że z jakościowym wykrywaniem tlenu w związkach organicznych będziemy mieli sporo kłopotu.

W normalnych laboratoriach, wykonujących pełną analizę związków organicznych tlen oznacza się jako wielkość brakującą do 100%, lub też stosuje się katalityczne spalanie wodorem. W tym celu badaną substancję organiczną miesza się z odpowiednim katalizatorem (np. azbestem platynowanym), umieszcza w rurze, ogrzewa i przepuszcza przez nią strumień wodoru. Po ochłodzeniu par oznacza się ilość powstałej pary wodnej.

Ponieważ podana metoda jest dla Ciebie niedostępna, opiszę Ci teraz dwa stosunkowo proste sposoby jakościowego wykrywania tlenu w związkach organicznych.

Metoda rodankowa. Na wstępie musisz wykonać odpowiedni odczynnik. W tym celu w 20 ml wody rozpuść 5 g rodanku potasu, KCNS i osobno w 20 ml wody 4,5 g chlorku żelazowego, $FeCl_3 \cdot 6H_2O$. Oba roztwory zmieszaj razem, dodając 30 ml eteru, po czym całość wstrząsaj silnie przez kilkaminut i przelej do rozdzielacza *). Spuść teraz niepotrzebną już dolną warstwę wodną, zaś roztwór eterowy odczynnika przelej do buteleczki z ciemnego szkła, zamykanej korkiem szlifowanym.

---

*) Jest to szklane naczynie w kształcie gruszki, zaopatrzone we wlew i wąski wylot zamykany korkiem szklanym. Naczynie to służy do rozdzielania nie mieszających się ze sobą cieczy (patrz s. 18).

ROZDZIELACZ



Gdy chcesz w jakimś związku organicznym wykryć tlen, to o ile badany preparat jest cieczą, wlewasz 2 krople do małej suchej probówki, po czym dodajesz odrobinę suchego odczynnika. Otrzymasz go, odparowując na szkiełku zegarkowym parę kropel poprzednio otrzymanego eterowego roztworu.

Jeżeli badana ciecz organiczna zawiera tlen, wówczas pojawi się natychmiast czerwone zabarwienie.

Pragnę Cię jednak ostrzec, iż opisana próba jest tylko wówczas miarodajna, gdy badana substancja jest zupełnie sucha.

— Tak, ale co robić — martwisz się — skoro wypadnie zbadać substancję organiczną stałą?

A, w takim przypadku rozpuść ją np. w chloroformie lub ogrzej do stopienia i dodaj odrobinę suchego odczynnika.

Aby nabrać wprawy, radzę Ci wykonaj badanie benzyny, denaturatu, kawałeczka pleksi, polietylenu, kostki cukru, odrobiny benzenu. Bardzo jestem ciekawy, w której z tych próbek wykryjesz tlen.

Metoda z jodem. Ten sposób podaję Ci jako drugi, ponieważ próba z jodem bywa często kapryśna i nie moż-

na na niej polegać w 100%. Ponieważ jednak jest ona bajecznie wprost łatwa i tym samym bardzo szybka, warto ją, moim zdaniem, poznać.

Całe szumnie przeze mnie nazwane badanie polega na bacznej obserwacji barwy badanego roztworu, do którego wrzucasz maleńki kryształek jodu. I teraz, jeżeli cząsteczki badanej cieczy organicznej zawierają tlen, wówczas pojawia się barwa żółtobrunatna. Gdy zaś tlenu nie zawierają, probówkę wypełnia ciecz o pięknej fioletowej barwie.

Próbę wykonaj więc w taki sposób. Do dwu małych. probóweczek nalewasz po 1 ml do jednej benzenu, zaś do drugiej — acetonu. Następnie do każdej z probówek wrzucasz maleńki, ale powtarzam, zupełnie maleńki kryształek jodu.

Widzisz już, co się dzieje?

Jedna z cieczy zabarwi się na żółtobrunatno, zaś druga na fioletowo.

No proszę, czekam teraz na Twoje wnioski.

— Jod zabarwił na brunatno probówkę, w której.. więc...

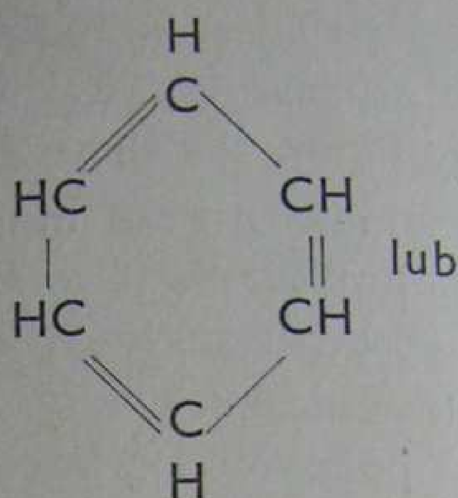
Oj, coś Ty mi tu niepewnie „zeznajesz''. A może już zdążyłeś zapomnieć, co do której probówki wlałeś?

Powąchaj więc ich zawartość.

Tak, teraz już nie ma wątpliwości. — Na fioletowo zabarwił się benzen, więc w drugiej, tej żółtobrunatnej masz aceton.

Wszystko się więc zgadza. Wzór cząsteczek badanych związków jest następujący:

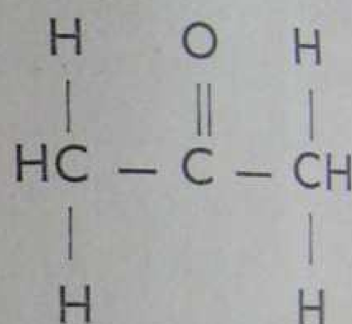
benzen, C_6H_6,
czyli strukturalnie



lub



aceton, C_3H_6O, czyli strukturalnie



Sądzę, że dalsze komentarze są już zbyteczne.

Charakterystyczny zapach świadczy o azocie

Będziemy więc mówić o azocie, który na początku rozdziału porównaliśmy do rasy czerwonej.

Weź kawałeczek białego sera (twarogu) i w parowniczce utrzyj go z równoważną ilością wodorotlenku wapniowego, $Ca(OH)_2$ o konsystencji rzadkiej śmietany. Mieszaninę tę przenieś do probówki i zacznij ją powoli ogrzewać.

W tym czasie przygotuj zwilżony wodą czerwony papierek lakmusowy lub uniwersalny papierek wskaźnikowy.

Gdy zawartość probówki ogrzeje się już do wrzenia, do wylotu probówki wprowadź mokry papierek wskaź-

nikowy. Po paru sekundach papierek zniebieszczeje bądź zzielenieje, słowem zasygnalizuje Ci odczyn alkaliczny.

Nie przerywając ogrzewania spróbuj wachlując ręką nad wylotem probówki stwierdzić powonieniem zapach par wydobywających się z naczynia.

Uwaga: Przypominam, że do wylotu probówki nie wolno Ci zbliżać twarzy.

Chcąc powąchać zawartość probówki staraj się wachlując dłonią nawiać zapach znad probówki w kierunku nosa. W Twoim przypadku ruch dłoni przywieje znad probówki dobrze już znany charakterystyczny ostry zapach, który wywołuje grymas na Twojej twarzy. Jeszcze chwilę się zastanawiasz i w końcu już wiesz:

— To amoniak.

Tak, masz rację, Twój węch Cię nie zawiódł. Jest to rzeczywiście amoniak wydzielający się podczas ogrzewania twarogu z wodorotlenkiem wapniowym.

Jednak trzeba być ostrożnym z wyciąganiem wniosków. Bo muszę Ci powiedzieć, że wcale nie każde ciało i nie każdy związek organiczny ogrzany z wodorotlenkiem wapniowym wydzielać będzie amoniak.

Cukier, papier, drewno, guma czy żywica reakcji tej nie dadzą. Natomiast wyraźny zapach amoniaku poczujesz w przypadku sera, mięsa, fasoli czy grochu.

Jest to zupełnie zrozumiałe, ponieważ pierwsza grupa ciał, do których właśnie należy cukier, papier i drewno, to typowi przedstawiciele węglowodanów, czyli związków utworzonych z atomów węgla, wodoru i wody. Natomiast ser, mięso czy fasola zbudowane są z białek. W tym przy-



padku oprócz węgla, wodoru i tlenu pojawia się jeszcze i azot.

W wyniku silnego ogrzewania z mocnymi wodorotlenkami, białka ulegają rozkładowi, przy czym azot wiążąc się z wodorem tworzy amoniak, NH_3. Gaz ten, w zetknięciu z mokrym papierkiem wskaźnikowym wytwarza wodorotlenek amonowy, NH_4OH, który powoduje zmianę barwy papierka.

W podobny sposób możesz również wykryć azot w poliamidach, czy też stilonowej żyłce rybackiej.

Istnieje jeszcze inna, znacznie czulsza i pewniejsza metoda wykrywania azotu w związkach organicznych, ale niestety wymaga ona użycia metalicznego potasu, a więc jest ona dla Ciebie niedostępna.

Dotychczas nauczyłeś się już wykrywać w związkach organicznych węgiel, wodór, tlen i azot. Ale to jeszcze

nie wszystko. Jak Ci już wspomniałem na wstępie, częstymi, choć nielicznymi towarzyszami węgla są jeszcze i inne pierwiastki. Proponuję więc obecnie zabawić się w detektywów. Jak Sherlock Holmes tropił i wykrywał różnych przestępców i współwinnych, tak Ty — po różnych objawach i reakcjach analitycznych będziesz mógł wykrywać obecność innych jeszcze pierwiastków, będących częstymi towarzyszami węgla w związkach organicznych, mianowicie siarki, chloru i jego braci bromu i jodu oraz fosforu.

Zaczynamy od siarki

Wydaje Ci się zapewne, że umiejętność wykrywania siarki w związkach organicznych jest ot, taką sobie tylko sztuką dla sztuki, która co prawda nie wadzi, ale też i nikomu specjalnych korzyści nie przynosi.

Tymczasem praktyka codziennego życia, oczywiście życia chemika, zadaje kłam takiemu poglądowi.

Żeby nie być gołosłownym, weźmy chociażby taki przykład. — Masz oto przed sobą próbkę substancji. Jest ona elastyczna, miękka, ale Ty chcesz konkretnie wiedzieć, czy owa próbka wykonana jest z miękkiego polichlorku winylu, gumy (to znaczy wulkanizowanego kauczuku), czy też z jakiejś odmiany kauczuku syntetycznego. Jednym słowem, w takim przypadku musisz wykonać prostą identyfikację, gdyż każdy z tych przypuszczalnych rodzajów tworzyw trzeba kleić inaczej i czym innym, a Ty właśnie masz ten zamiar.

Ponieważ najbardziej podejrzewasz, że badana próbka wykonana jest z gumy, słusznie postąpisz sprawdzając, czy próbka zawiera siarkę. W tym miejscu przypominam, iż naturalny kauczuk jest węglowodorem, natomiast wymieszany i ogrzany z siarką, czyli inaczej mówiąc zwulkanizowany, przechodzi w gumę. Guma w odróżnieniu od surowego kauczuku, nie jest termoplastyczna (nie daje się więc łączyć na gorąco), jak też nie rozpuszcza się, a jedynie pęcznieje i kruszeje w benzenie. Jednym słowem, wykrycie w Twojej próbce siarki będzie dowodem, iż masz do czynienia z wulkanizowanym kauczukiem, czyli gumą.

Metod wykrywania siarki w związkach organicznych mamy parę. A oto one:

a) stapianie próbki z węglanem sodowym, Na_2CO_3 i azotanem potasowym, KNO_3, po czym wykrywanie siarczanów SO_4^{2-},

b) bezpośrednie badanie za pomocą metalicznego srebra,

c) stapianie próbki z metalicznym sodem, Na, po czym badanie z nitroprusydkiem sodowym, $Na_2(NO)Fe(CN)_5$, octanem ołowiawym, $Pb(C_2H_3O_2)_2$, lub metalicznym srebrem, Ag.

A więc do dzieła. — Bierzesz 1—2 g drobnych kawałeczków gumy, dodajesz 3 g Na_2CO_3 i 3 g KNO_3, całość dokładnie mieszasz, wsypujesz do małej parowniczki, nakrywasz ją kawałeczkiem azbestu i ogrzewasz. Ogrzewanie musi być początkowo ostrożne, a po około 10 minutach — silne. Chodzi mianowicie o to, aby z całej mieszaniny otrzymać w parowniczce stop.

Uwaga: Podczas wykonywania tego typu stopu wydzielać się będą znaczne ilości bardzo niemiłego zapachu, żeby nie powiedzieć wprost — smrodu. Uprzedzam więc o tym, aby domownicy nie mieli do Ciebie poważnych i zupełnie uzasadnionych pretensji.

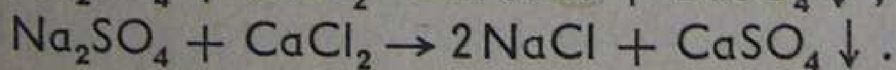
Podczas prażenia związku organicznego z Na_2CO_3 i KNO_3 obok różnych produktów rozkładu powstaje interesujący nas siarczan sodowy, Na_2SO_4. A więc siarkę masz już utlenioną i zawartą w postaci anionu SO_4^{2-}.

Gdy stop już ostygnie, rozpuszczasz go w małej ilości wody, zakwaszasz 2—3 kroplami stężonego kwasu solnego, HCl, i sączysz. Klarowny przesącz podziel na dwie porcje przelane do osobnych probówek. Do jednej porcji dodaj parę kropli wodnego roztworu chlorku barowego, $BaCl_2$, do drugiej zaś znacznie łatwiejszego do nabycia, bądź wykonania, wodnego roztworu chlorku wapniowego, $CaCl_2$. Obie probówki odstaw na parę minut. Po tym czasie przekonasz się, że na dno obu probówek opadnie drobniutki biały osad. Jest to zupełnie w wodzie nierozpuszczalny siarczan barowy, $BaSO_4$, i siarczan wapniowy, $CaSO_4$. A więc strącenie się tych białych osadów jest dowodem, iż badana próbka zawierała siarkę.

Reakcje, które zaszły w probówkach, można zapisać tak:



$$Na_2SO_4 + BaCl_2 \rightarrow 2NaCl + BaSO_4 \downarrow ,$$



$$Na_2SO_4 + CaCl_2 \rightarrow 2NaCl + CaSO_4 \downarrow .$$

Skierowane w dół strzałki przy wzorach siarczanu wapniowego i barowego oznaczają, iż są to związki w wodzie nierozpuszczalne, a tym samym opadają na dno naczynia jako osad.

Warto natomiast poznać bardzo proste metody z metalicznym srebrem i octanem ołowiawym. — Za pomocą kredy zarobionej denaturatem na papkę z dodatkiem paru kropel amoniaku oczyść do połysku monetę, łyżkę czy inny przedmiot srebrny. Następnie na tak przygotowaną i w celu odtłuszczenia przemytą acetonem powierzchnię srebra nanieś 2—3 krople żółtka jaja kurzego.

Po około 30 minutach żółtko zmyj wodą. Po jego usunięciu bez trudu dostrzeżesz na srebrze w miejscu, gdzie spoczywała kropla, wyraźną czarną plamę. Utworzona jest ona z czarnego siarczku srebrowego, Ag_2S, który powstaje w wyniku bezpośredniego działania siarki zawartej w związku organicznym na czyste metaliczne srebro.

Ostatnia wreszcie z prostych metod wykrywania siarki w ciekłych związkach organicznych polega na ogrzewaniu ich z octanem ołowiawym.

A więc do probówki wlej 5 ml roztworu octanu ołowiawego, $Pb(C_2H_3O_2)_2$, po czym bardzo ostrożnie, dosłownie po kropli, dodawaj 5% wodny roztwór wodorotlenku sodowego, NaOH. Odczynnik ten dodawaj koniecznie powoli kroplami, całość wstrząsając tak długo, aż zniknie wytrącający się początkowo białawy koloidalny osad wodorotlenku ołowiawego, $Pb(OH)_2$.

Do probówki z tak przygotowanym już odczynnikiem dodaj ok. 5 ml białka jajka kurzego, całość dokładnie zmieszaj, po czym ostrożnie ogrzej.

Po paru minutach ogrzewania na dno probówki pocznie opadać czarny osad. Jest to nierozpuszczalny w wodzie czarny siarczek ołowiawy, PbS.

Kolej na chlor

Do naszych badań postaraj się o 1—2 g azotoksu w proszku lub w płynie oraz 2—3 g winiduru, bądź miękkiego polichlorku winylu.

Jeżeli nie zdobędziesz azotoksu w proszku, to możesz bardzo ostrożnie odparować w parowniczce ok. 10 ml azotoksu w płynie. Pamiętaj jednak, że chodzi nam tu konkretnie o azotoks, a więc w jego braku nie próbuj używać innego, najgenialniejszego nawet preparatu owadobójczego. Podobnie, zamiast winiduru, nie próbuj używać do doświadczenia bakelitu, gumy czy polietylenu.

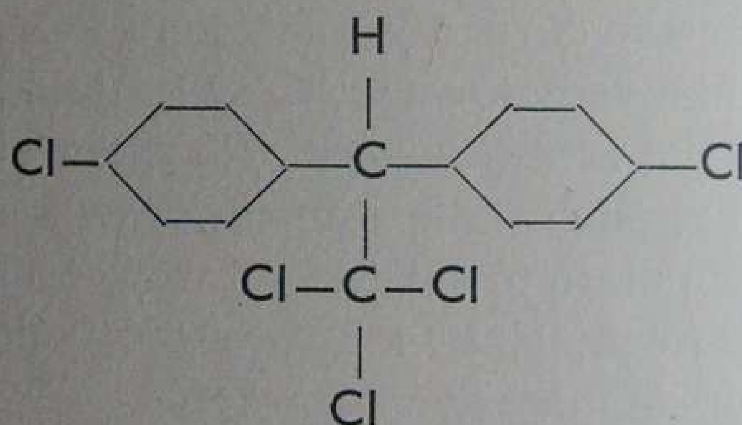
Teraz w maleńkim tygielku wymieszaj 1—2 g suchego azotoksu lub winiduru czy miękkiego PCW z ok. 10 g czystego tlenku wapniowego, CaO i całość bardzo silnie ogrzewaj. I tym razem wydzieli się sporo niemiłej woni, zaś w tygielku pozostanie ciemna, prawie czarna masa. Po ostygnięciu masę tę zalej 15 ml wody i 5 ml stężonego kwasu azotowego, HNO_3. Zawartość tygielka mieszaj, aby ją rozpuścić, po czym przesącz.

Do zupełnie czystej i suchej probówki wlej 10 ml destylowanej wody i rozpuść w niej maleńki kryształek azotanu srebra, $AgNO_3$. Po rozpuszczeniu się kryształka wlej do probówki ok. 1 ml poprzednio otrzymanego i przesączonego roztworu.

Od razu w probówce zajdzie jakaś reakcja, w wyniku której wytrąca się biały, serowaty osad. Odsącz ten osad przez sączek z bibuły, po czym połóż na słońcu lub pod silną żarówką. Po kilkunastu minutach silnego naświe-

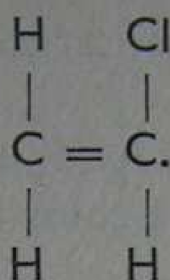
tlania Twój początkowo zupełnie biały osad przybierze barwę fioletową, a następnie czarną. A więc nie ma już żadnych wątpliwości — wytrącony w probówce biały, serowaty osad, to chlorek srebra, AgCl.

W celu dokładniejszego prześledzenia losów narodzin tego związku, cofnijmy się do początków naszych badań. — Jak pamiętasz, pierwszym zabiegiem było prażenie suchego preparatu organicznego z tlenkiem wapniowym, CaO. Azotoks jest nazwą handlową, która nam, chemikom zupełnie nic nie mówi. Natomiast właściwa metryka tego związku, to nazwa: dwuchlorodwufenylotrójchloroetan, zaś wzór strukturalny wygląda następująco:

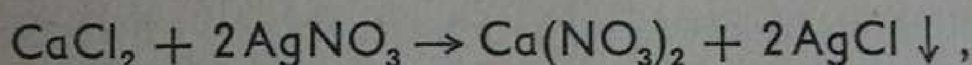


Patrząc na ten wzór strukturalny widzisz od razu, iż cząsteczka azotoksu zawiera aż 5 atomów chloru.

Z kolei głównym składnikiem winiduru czy miękkiego PCW jest polichlorek winylu. Każda potężna makrocząsteczka tego sztucznego tworzywa zbudowana jest z setek i tysięcy cząsteczek związku: chlorku winylu. Wzór strukturalny cząsteczki monomeru tego związku jest następujący:



Podczas stapiania azotoksu czy winiduru z CaO powstał chlorek wapniowy, $CaCl_2$. Związek ten, jako doskonale rozpuszczalny w wodzie, przeszedł do roztworu. Z kolei po dodaniu do probówki azotanu srebra zaszła reakcja:



$$CaCl_2 + 2AgNO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2 + 2AgCl \downarrow,$$

w wyniku której otrzymałeś ów biały serowaty osad chlorku srebra, AgCl.

No dobrze, powiadasz, w suchych substancjach umiem już wykryć chlor, ale co zrobić w przypadku cieczy, np. czterochlorku węgla, CCl_4, chloroformu, $CHCl_3$, czy jakiejś innej nieznanej cieczy?

Ale, ale, od czego masz azotan srebra? Zadanie będzie aż wprost dziecinnie łatwe — wołasz. — Biorę, dajmy na to czterochlorek węgla, czy chloroform, które przecież bezsprzecznie w cząsteczkach zawierają chlor, dodaję do tych cieczy roztwór azotanu srebrowego, $AgNO_3$...

Ależ, proszę bardzo, wykonaj taką próbę. No i co?

Nic.

Tak, właśnie krótko i lakonicznie — nic.

Dodanie roztworu azotanu srebrowego do cieczy organicznych zawierających w swych cząsteczkach ponad wszelką wątpliwość atomy chloru, nie powoduje spo-

dziewanego przez Ciebie strącania się osadu chlorku srebra.

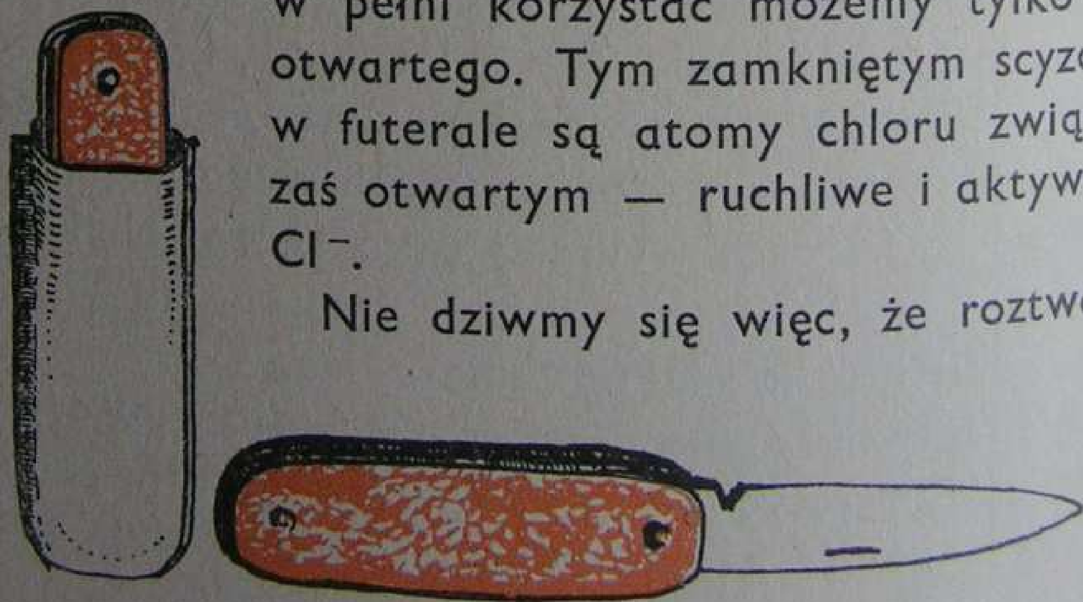
Czyżby więc w tym przypadku zawiodła przysłowiowa przecież czułość reakcji na chlorki, Cl^- azotanu srebra — powątpiewasz.

Nic podobnego. Po dodaniu roztworu azotanu srebra nie mógł się strącić znany Ci dobrze biały osad chlorku srebrowego, gdyż w probówce brak było anionów Cl^-.

Tak, niby to drobiazg, a jednak sprawa pierwszorzędnej wagi; pomiędzy atomem Cl, a anionem Cl^- nie wolno stawiać znaku równości. O ile bowiem związki nieorganiczne rozpuszczając się w wodzie, z zasady dysocjują na aniony i kationy, o tyle połączenia węgla rozpuszczając się w wodzie, czy też w innych rozpuszczalnikach, jedynie w bardzo nielicznych przypadkach ulegają dysocjacji.

Uciekając się do przykładów z życia, porównaj proszę scyzoryk z otwartym ostrzem oraz taki sam scyzoryk złożony i to do tego jeszcze zapakowany w futeralik. Pozornie są to takie same scyzoryki, a jednak w praktyce w pełni korzystać możemy tylko z tego otwartego. Tym zamkniętym scyzorykiem w futerale są atomy chloru związanego, zaś otwartym — ruchliwe i aktywne jony Cl^-.

Nie dziwmy się więc, że roztwór azo-



tanu srebra nie strąca nam białego osadu AgCl po dodaniu go do chloroformu czy też czterochlorku węgla. Tu masz bowiem do czynienia nie z ulegającymi dysocjacji solami nieorganicznymi, lecz tym razem natrafiasz na nie ulegające dysocjacji związki węgla.

Dlatego też, aby wykryć chlor w chloroformie, polichlorku winylu czy czterochlorku węgla, musisz zaprząc do pracy inne metody analityczne.

Najprostsza z nich polega na ogrzewaniu drucika miedzianego zwilżonego badaną cieczą, w płomieniu palnika gazowego. Aby przeprowadzić taką próbę, na końcu drucika miedzianego zagnij małe uszko. Drucik ujmij w metalowe szczypce, po czym zawinięte uszko ogrzewaj w nieświecącej części płomienia palnika gazowego tak długo, aż płomień przestanie się barwić. Następnie uszko drucika miedzianego zanurz w chloroformie, czy też czterochlorku węgla, po czym wprowadź je do płomienia palnika gazowego.

Natychmiast zaobserwujesz wyraźne zielone zabarwienie płomienia. Właśnie to zielone zabarwienie infor-



muje nas, że badany związek organiczny zawiera chlor. Bowiem podczas rozkładu i spalania substancji organicznej, chlor, łącząc się z miedzią, tworzy połączenie, chlorek miedziowy, $CuCl_2$, który przechodząc w stan pary, barwi płomień na zielono.

Musisz jednak pamiętać, iż taką samą reakcję dają również i pozostali członkowie rodziny chlorowców, a więc brom i jod.

Spróbuj teraz w ten sam sposób, posługując się czystym, wyżarzonym drucikiem miedzianym, wykryć chlor w winidurze, skrawku folii albo jod w żółtym proszku jodoformie.

Ości, drożdże i móżdżek, jako źródło fosforu

Do przeprowadzenia tego oznaczenia, które umożliwi Ci wykrywanie w związkach organicznych fosforu, zdobyć musisz parę gramów drożdży piekarniczych, ości rybich lub też odrobinę mózgu zwierzęcego.

W małej parowniczce umieść 5 g drożdży, ości lub mózgu, dodaj 10 g azotanu potasu, KNO_3 i całość bardzo dokładnie wymieszaj. Parowniczkę nakryj kawałeczkiem azbestu, po czym ogrzewaj ją aż do otrzymania stopu.

Ostrzegam Cię, iż i tym razem wydzielać się będą bardzo duże ilości mocno niemiłego zapachu.

Po ostudzeniu zawartość parowniczki rozpuść w 10 ml wody i przesącz.

Do czystej probówki wlej 1 ml otrzymanego klarownego roztworu, dodaj 10 ml 15% kwasu azotowego,

HNO_3, po czym wlej 10 ml 35% azotanu amonu, NH_4NO_3. Całość ogrzewaj do wrzenia i dodaj 5 ml 30% wodnego roztworu molibdenianu amonu, $(NH_4)_2MoO_4$. Już po paru sekundach pocznie się wytrącać żółty, krystaliczny osad. Świadczy on o tym, iż badana próbka substancji organicznej zawierała w swym składzie fosfor.

Silne ogrzewanie związków organicznych zawierających fosfor z azotanem potasu, KNO_3, powoduje ich rozkład, przy czym fosfor przechodzi w łatwo rozpuszczalny w wodzie ortofosforan potasu, K_3PO_4. Związek ten w wodnych roztworach, dysocjując rozpada się na kationy potasu K^+ oraz na aniony fosforanowe, PO_4^{3-}.

A więc poznane przez Ciebie wykrywanie fosforu w związkach organicznych sprowadza się do zidentyfikowania anionów PO_4^{3-}. Do tego właśnie celu służy reakcja z molibdenianem amonu. Związek ten w obecności kwasu azotowego oraz azotanu amonu tworzy z anionami PO_4^{3-} żółty, krystaliczny, nierozpuszczalny w wodzie osad cztero-trójmolibdeniano-fosforanu amonu, $(NH_4)P(Mo_3O_{10})_4 \cdot 6\,H_2O$.

Uf, wzdychasz ciężko i masz rację, nazwa i wzór do niej należący, są skomplikowane. Na szczęście sama reakcja strącania tego żółtego osadu jest zupełnie prosta.

Wykrywaniem fosforu zakończyliśmy już nasze ABC ustalania składu jakościowego związków węgla.

Ale co to? Wydaje mi się, że jesteś jak gdyby rozczarowany. Zgodnie z tytułem książeczki, spodziewałeś się pięknych, efektownych syntez barwników, tworzyw sztucznych, może środków zapachowych, a tu tymczasem

wałkujemy typowe reakcje analityczne z dziedziny chemii nieorganicznej.

Jeżeli miałeś już w ręku książeczkę „Pierwiastki w moim laboratorium", to zapewne większość z podanych w tym rozdziale reakcji analitycznych jest Ci znana.

Tak, masz rację i właśnie tak być powinno.

Tak, jak lekarz laryngolog czy ortopeda musi dokładnie znać fizjologię całego organizmu, a nie tylko samych dróg oddechowych czy kończyn, tak też i chemikowi nie wolno zasklepiać się w jednym wycinku tej gałęzi nauki. Na to bowiem, aby być dobrym chemikiem organikiem, trzeba bezwzględnie znać chemię nieorganiczną, i odwrotnie.

Miałeś zresztą przed chwilą najlepszy tego przykład. Na to, aby ustalić skład jakościowy związków węgla, trzeba znać podstawowe reakcje analityczne z zakresu związków nieorganicznych. Zresztą podobnych przypadków napotkasz w tej książeczce jeszcze wiele. Tak być powinno i tak być musi. Nauka bowiem jest jedna.



2. USTALANIE RODOWODU I BADANIE CHARAKTERU

Umiesz już wykrywać w związkach organicznych węgiel, wodór, tlen, siarkę, fosfor i chlorowce. Teraz posuniesz się krok naprzód i poznasz metody wykrywania tzw. grup funkcyjnych, a dalej metody ustalania właściwości utleniających i redukujących związków organicznych. Chodzi tu mianowicie o to, aby ułatwić sobie, a przede wszystkim przyspieszyć pracę. Skoro mamy zidentyfikować jakiś pojazd mechaniczny, to nie zaczy-

namy od rozbierania go na części, lecz staramy się przede wszystkim ustalić jego rodowód i przeznaczenie. Skoro stwierdzimy na wstępie, że pojazd ten ma napęd elektryczny, to nie będziemy czynili poszukiwań gaźnika, zbiornika paliwa, świec czy aparatu zapłonowego.

Podobnie jest i w przypadku związków organicznych. A więc stwierdzenie w jakimś związku obecności jednych grup lub nieobecność innych, pozwala od razu ograniczyć przynależność badanej substancji do poszczególnych rodów. I tak np., gdy w badanym związku wykryjesz grupę hydroksylową, czyli wodorotlenową (—OH), wiesz wówczas, że badany związek jest alkoholem lub fenolem. Dalej, obecność grupy karboksylowej (—COOH) świadczy o przynależności do kwasów organicznych, aminowej (NH_2) — o aminach, aldehydowej (—CHO) — o aldehydach i ketonowej (—CO—) — o ketonach itd.

Zaczynamy od zasad

W przeciwieństwie do wodorotlenków i soli nieorganicznych, o odczynie zasadowym, który to odczyn możesz bardzo łatwo stwierdzić za pomocą fenoloftaleiny lub papierka lakmusowego, większość związków organicznych reakcji tych nie daje. Po prostu musisz więc pamiętać, iż istnieje wiele związków organicznych reagujących tak słabo zasadowo, że do wykrycia tego odczynu trzeba posłużyć się znacznie już subtelniejszymi metodami analitycznymi, niż papierkiem lakmusowym czy fenoloftaleiną.

Do wykonania badania potrzebna nam będzie porcelanowa płytka z wgłębieniami (do reakcji kroplowych). Do wgłębienia w płytce wsypujesz odrobinę kawy Marago, po czym dodajesz 1 kroplę rozcieńczonego kwasu solnego. Całość mieszasz pręcikiem szklanym, bardzo ostrożnie odparowujesz wodę, po czym pozostałość suszysz przez 2—3 minuty w piecu o temp. 120°C.

Po ostygnięciu, do pozostałości dodaj kroplę 5% wodnego roztworu azotanu srebra, $AgNO_3$ i całość wymieszaj czystym pręcikiem. Zmętnienie roztworu jakie wystąpi po paru minutach na skutek powstania chlorku srebra świadczy, iż badana przez nas próbka zawierała związki zasadowe.

W Twoim konkretnym przypadku tą substancją zasadową była obecna w ekstrakcie kawowym Marago kofeina.

Ponieważ kofeina zawarta jest również i w herbacie postaraj się ją wykryć opisaną metodą. Do badania należy sporządzić parę kropel stężonego naparu herbacianego, czyli po prostu mocnej esencji.

W dostępnych dla Ciebie materiałach możesz jeszcze stwierdzić zasadowy charakter teobrominy, związku zawartego m.in. w sproszkowanym kakao naturalnym.

A teraz parę słów wyjaśnienia.

Otóż, jeżeli organiczną zasadę potraktujemy rozcieńczonym kwasem solnym i odparujemy do sucha, to powstają wówczas chlorowodorki zasad, które najczęściej wytrzymują bez rozkładu parominutowe ogrzewania do temperatury 120°C. Ogrzewanie to jest konieczne,

aby z badanej próbki odparować całkowicie chlorowodór, HCl.

Jeżeli Twoją zasadę organiczną oznaczymy umownie przez X, to możemy napisać równanie:



$$X + 2HCl \rightarrow (XH)Cl + HCl.$$

(XH)Cl jest to chlorowodorek, który w roztworach wodnych dysocjuje na jony $(XH)^{+}Cl^{-}$, dzięki czemu obecność anionu Cl^{-} można wykryć azotanem srebra. Suszenie i krótkie ogrzewanie do temp. 120°C **jest konieczne**, aby całkowicie usunąć resztę niezwiązanego HCl, który by Ci przecież przeszkadzał w dalszych badaniach.

Druga metoda wykrywania zasad organicznych jest może nieco trudniejsza, ale za to bardziej kolorowa, efektowna.

Zaczniemy od sporządzania odpowiedniego odczynnika.

W 30 ml wody rozpuść 0,25 g siarczanu niklawego, $NiSO_4$ i osobno w 30 ml denaturatu 0,28 g dwumetyloglioksymu, $CH_3C(NOH)C(NOH)CH_3$ (biały proszek stosowany do wykrywania niklu).

Oba roztwory mieszasz razem i odsączasz wytrącony osad. Właściwym odczynnikiem jest bezbarwny, klarowny roztwór.

Do zagłębienia w płytce porcelanowej wpuść dwie krople preparatu zawierającego kofeinę, np. lekarstwa „Cardiamid-coffein", po czym dodaj 2 krople odczynnika. Mieszanina roztworów zżółknie, po czym wytrąci się czerwony osad. Osad ten stanowi jednoznaczny dowód,

iż badana substancja organiczna odznacza się zasadowym charakterem.

Metoda wykrywania niklu, a ściślej biorąc kationów niklawych, Ni^{2+}, za pomocą reakcji z dwumetyloglioksymem jest Ci pewnie znana. Zwróć jednak uwagę, że do ustalenia zasadowego charakteru kofeiny stosowaliśmy specjalnie wykonany odczynnik. Otóż dwumetyloglioksym, $CH_3C(NOH)C(NOH)CH_3$, w wodnych roztworach dysocjuje z wytworzeniem kationów wodoru H^+. W związku z tym możemy dla uproszczenia zapisać go symbolem DH_2. W roztworach wodnych reakcja kationów Ni^{2+} z dwumetyloglioksymem przebiega więc tak:



$$Ni^{2+} + 2DH_2 \rightleftarrows Ni(DH)_2 + 2H^+.$$

Po strąceniu się czerwonego osadu podczas wykonywania odczynnika w pozostałym roztworze ustala się stan równowagi.

Po wytrąceniu się nadmiaru $Ni(DH)_2$ w roztworze o odczynie lekko kwaśnym, pewna niewielka ilość dwumetyloglioksymu niklu pozostaje w stanie rozpuszczonym. Związek ten jest jednak zupełnie nierozpuszczalny w roztworach o odczynie zasadowym. Jeżeli więc do lekko kwaśnego roztworu odczynnika $Ni(DH)_2$ dodamy związku o odczynie alkalicznym, narusza to stan równowagi. W konsekwencji wytrącać się poczyna czerwony osad dwumetyloglioksymu niklawego, $Ni(DH)_2$.

Zapamiętaj więc, że opisanymi sposobami wykryć możesz zasadowy charakter takich oto związków organicznych: benzydyny, etylenodwuaminy, dwuetanoloaminy, β-naftyloaminy, kofeiny, pirydyny, teobrominy.

Kolej na kwasy

Do wykrycia silnie kwaśnego odczynu, jaki w wodnych roztworach dają mocne kwasy organiczne, np. kwas octowy czy mrówkowy, wystarczy papierek lakmusowy. Niestety, ten tak prosty sposób zawodzi zupełnie, gdy mieć będziemy do czynienia już z małymi ilościami kwasu szczawiowego, cytrynowego czy ftalowego. A cóż dopiero mówić o wykryciu własności kwasowych tak słabych kwasów organicznych jak palmitynowego czy kapronowego?

Na pierwszy ogień postaraj się ustalić odczyn dosyć słabego kwasu masłowego. W tym celu Twoją próbką będzie odrobina, dosłownie grudka wielkości łebka od szpilki, starego, zjełczałego już masła. Grudkę masła umieść w probówce i dolej 2—3 ml alkoholu. Całość ogrzej do temp. 40°C i wstrząsaj. Po ostygnięciu zlej alkoholowy roztwór. Teraz przygotuj niezbędne odczynniki. Będą to:

a) 2 ml 2% wodnego roztworu jodku potasu, KJ,
b) 2 ml 4% wodnego roztworu jodanu potasu, KJO_3,
c) 2 ml 0,1% wodnego roztworu skrobii.

Przystępując do badania, do małej czystej probóweczki wlej 2—3 krople alkoholowego ekstraktu z masła, dodaj 2 krople roztworu jodku potasu oraz 2 krople jodanu potasu. Zawartość próbki wstrząsaj, zamknij korkiem i ogrzewaj probówkę we wrzącej wodzie przez 2 minuty.

Następnie probówkę ostudź i dopiero na zimno dodaj 2 krople roztworu skrobi i znów wstrząsaj. Pojawienie się niebieskiego lub fioletowego zabarwienia świadczy

niezbicie, iż w alkoholowym roztworze znajdował się związek o własnościach kwasowych.

Opisana przed chwilą metoda wykrywania nawet bardzo słabych kwasów organicznych opiera się na nadzwyczaj czułej reakcji anionów jodowych J^- i jodanowych JO_3^- z kationami H^+. Jej przebieg zapisać możesz następująco:



$$5J^- + JO_3^- + 6H^+ \rightarrow 3H_2O + 3J_2 \downarrow .$$

Właśnie obecność powstających cząsteczek jodu wykrywa natychmiast skrobia. Jak bowiem wiemy, skrobia wobec minimalnych nawet ilości cząsteczek jodu daje połączenie silnie zabarwione na fioletowo.

Proponuję, abyś w opisany sposób postarał się wykryć w serwatce kwas mlekowy, a w soku cytryny lub pomarańczy — kwas cytrynowy.

Możesz również pokusić się o wykrycie kwasów w jarzynach, i owocach, np. w szczawiu, wiśniach, pomidorach.

Własności utleniające czy redukujące?

Bardzo ważną wskazówką podczas badania nieznanych substancji organicznych jest ustalenie ich charakteru. Chodzi mianowicie o to, aby stwierdzić czy badana substancja odznacza się własnościami utleniającymi, czy też redukującymi.

Dla przykładu, z uprzednio przeprowadzonej analizy na poszczególne pierwiastki wiesz już, że Twój preparat

zawiera węgiel, wodór, tlen i azot. Jest to już wiele, ale jeszcze stanowczo za mało.

Właśnie w takim przypadku bardzo celowym jest zbadanie charakteru preparatu. Wiadomo bowiem, że własnościami utleniającymi odznaczają się m.in. związki nitrowe, czyli zawierające grupę NO_2, dalej azotyny i azotany. Jeżeli więc w wyniku badania stwierdzisz utleniający charakter próbki, wówczas krąg „podejrzanych'' zdecydowanie się już zawęzi.

Na początek zajmiemy się związkami o charakterze utleniającym.

W tym celu sporządź acetonowy stężony roztwór celuloidu. Następnie przygotuj takie odczynniki:

a) 2 ml 5% wodnego roztworu siarczanu żelazawo-amonowego, $Fe(NH_4)_2(SO_4)_2$. Roztwór ten musisz każdorazowo świeżo sporządzać,
b) 2 ml 30% kwasu siarkowego, H_2SO_4,
c) 2 ml 10% roztworu wodorotlenku potasu, KOH, w alkoholu etylowym, CH_3CH_2OH.

Przystępując do badania acetonowego roztworu celuloidu, do probówki wlej 5 kropli tego roztworu, po czym dodaj 1,5 ml 5% roztworu siarczanu żelazowo-amonowego, 1 kroplę 30% kwasu siarkowego oraz 1 ml 10% roztworu wodorotlenku potasowego w alkoholu etylowym. Probówkę szybko zakorkuj i wstrząsaj nią silnie.

Zmiana barwy osadu z lekko żółtawej na brązową świadczy o utleniającym charakterze badanej przez Ciebie substancji.

W przypadku obecności związków o charakterze utleniającym, zmiana barwy osadu następuje najdalej po

2 minutach. W Twoim przypadku zmiana zabarwienia osadu powinna wystąpić już po ok. 60 sekundach, gdyż masz do czynienia ze związkiem zawierającym grupę azotanową.

Widzę już Twoje zdziwienie:

Skąd tu grupa azotanowa? Przecież celuloid jest bliskim krewnym lakieru nitro, czyli jego głównym składnikiem powinna być nitroceluloza, czyli...

Niestety, tak nie jest. Warto więc zapamiętać, że wbrew potocznej nazwie, podstawową substancją celuloidu jest nie nitroceluloza, lecz azotan celulozy. Gdyby bowiem tzw. lakier nitro lub celuloid zawierały nitrocelulozę, czyli grupy nitrowe, NO_2, wówczas osad w Twojej probówce zabarwiłby się już po 20—30 sekundach.

O tym, jak szybko dają reakcję barwną związki nitrowe (nie myl z azotanami), możesz się łatwo przekonać wykonując próbę z nitrobenzenem, nitrofenolem lub nitroaniliną.

O tym, co zachodzi w probówce podczas tych prób, powiem jedynie ogólnikowo, bowiem pełny mechanizm zachodzących tam reakcji jest bardzo zawiły.

Podstawową reakcją, na której opiera się cała metoda, jest utlenianie kationów żelaza dwuwartościowego,



AZOTAN CELULOZY

Fe^{+2} do trójwartościowego Fe^{3+}, przy równoczesnej redukcji azotu z pięcio- do dwuwartościowego.

Schematycznie napisać to możemy tak:



$$N^{5+} + 3Fe^{2+} \rightarrow N^{2+} + Fe^{3+}.$$

A więc w Twoim konkretnym przypadku azotany swe własności utleniające zawdzięczają azotowi, który łatwo i chętnie utleniając coś ze swego otoczenia, sam ulega redukcji.

Jeżeli natomiast chodzi o ową brunatną, charakterystyczną barwę, to wywołuje ją powstający związek o wzorze:



$$Fe(NO)SO_4.$$

Radzę Ci gorąco przerobić parokrotnie opisaną reakcję z różnymi związkami organicznymi o charakterze utleniającym, przy czym spróbuj sam, zmieniając stężenie używanych surowców, określić czułość metody.

Tak, jak przeciwieństwem porywczości jest łagodność, tak charakterowi utleniającemu związków organicznych możemy przeciwstawić właściwości redukujące. Wykazuje je znaczna ilość związków organicznych należących do konkretnych rodzin.

Dla przykładu w ten właśnie sposób natrafisz na ślad aldehydów, rodziny fenoli, pochodnych hydrazyny itd.

Obecność w badanej próbce związku organicznego o charakterze redukującym stwierdzić możesz na podstawie pojawienia się tzw. błękitu molibdenowego.

Skoro chcesz wykonać takie doświadczenie, to do kropli badanej cieczy, np. roztworu aldehydu salicylowego, dodajesz odczynnik o wzorze $(NH_4)_3H_4[P(Mo_2O_7)]$,

który powstaje przez zmieszanie 2 kropel 5% wodnego roztworu kwasu fosforomolibdenowego z 1 kroplą stężonego wodorotlenku amonu.

Po chwili pojawi się bardzo charakterystyczna szafirowa barwa. Dowodzi to niezbicie, iż w Twojej próbce był związek organiczny o właściwościach redukujących.

Zmiany barwy kwasu fosforomolibdenowego pod wpływem reakcji z substancjami redukującymi wywołane są zmianami wartościowości jonu Mo_2O_7.

Opisaną metodą radzę Ci wykryć redukujący charakter takich pospolitych związków jak glikoza, aldehyd mrówkowy (formalina) czy p-fenylodwuamina (utrwalacz do kleju Epidian 5).

A oto jeszcze jedna reakcja umożliwiająca wykrywanie organicznych substancji redukujących. Polega ona na mętnieniu odczynnika Tollensa, bądź nawet na wytrącaniu się zeń osadu.

Odczynnik Tollensa otrzymuje się w sposób następujący.— Do 1 ml 10% wodnego roztworu azotanu srebra, $AgNO_3$ dodaj 1 ml 10% wodorotlenku sodu, NaOH. Całość ściemnieje i wydzieli się osad. Osad ten rozpuść dodając po kropli 10% wodorotlenek amonu NH_4OH.

Pamiętaj, że tak przygotowanego odczynnika nie wolno przechowywać nawet do następnego dnia. Do reszty nie zużytego odczynnika musisz od razu dodać kwas solny, aby strącić osad AgCl.

W celu wykrycia redukującego charakteru związków organicznych do 1—2 kropli np. dowolnego aldehydu, dodaj 2—3 krople odczynnika Tollensa, po czym małą probówkę z mieszaniną wstaw na 20—30 sekund do

łaźni wodnej o temp. 70—80°C. Wystąpi wyraźne zmętnienie.

O samym mechanizmie tej reakcji pomówimy jeszcze obszerniej w rozdziale poświęconym cukrom.

Polowanie na podwójne wiązania

Etylen, styren, butadien, oto najtypowsze związki należące do ogromnej rodziny związków nienasyconych.

— Co to są za związki? — pytasz słusznie.

To określenie związków, wbrew pozorom, dotyczy nie apetytu, lecz rodzaju wiązań, jakie występują pomiędzy atomami węgla. Skoro więc pomiędzy atomami węgla w cząsteczce związku występuje zwykłe wiązanie pojedyncze



związek taki nazywamy nasyconym, gdyż bez oderwania któregoś z podstawników węgla, nic nie da się doń przyłączyć.

Skoro jednak pomiędzy atomami węgla występuje wiązanie podwójne:



lub potrójne

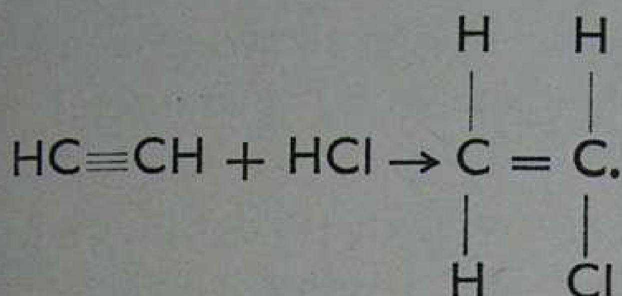


to, z chwilą jego pęknięcia, do cząsteczki takiego związku da się łatwo przyłączyć cząsteczki lub atomy różnych pierwiastków.

Np. w cząsteczkach gazu, acetylenu

$$HC{\equiv}CH$$

mamy wiązanie potrójne. Wiązanie to łatwo pęka i dzięki temu do cząsteczki acetylenu przyłączyć można np. cząsteczkę chlorowodoru, HCl



W wyniku takiej reakcji powstaje cząsteczka chlorku winylu, surowca do produkcji bardzo popularnego tworzywa sztucznego, polichlorku winylu.

A oto, jak wygląda metoda wykrywania wiązań podwójnych.



Badaną substancję (np. aceton, gaz acetylen czy styren) rozpuszczasz w czterochlorku węgla, chloroformie lub kwasie octowym. Do 5 ml takiego roztworu dodajesz po kropli wodę bromową.

Zauważysz teraz, że woda bromowa odznacza się barwą jaskrawą, brunatnoczerwoną. Jeżeli jednak badany roztwór będzie zawierał związek nienasycony, wówczas dodana kropla wody bromowej natychmiast się odbarwia.

Do wykrywania wiązań podwójnych i potrójnych użyć możesz również 1% wodny roztwór nadmanganianu potasu, $KMnO_4$. A więc do 2—3 ml roztworu badanej substancji dodaj 1 kroplę 10% NaOH, po czym wkraplaj, ale bardzo powoli roztwór $KMnO_4$. Jeżeli badana substancja zawierała wiązania podwójne lub potrójne, wówczas malinowoczerwona kropla roztworu $KMnO_4$ natychmiast się odbarwi.

Polowanie na podwójne wiązania skończone. Czy więc teraz pora wybrać się na łowy wiązań pojedynczych, na szukanie rodziny związków nasyconych?

Tak, na pewno tak. Jednak z uwagi na poważny charakter tych łowów (chciałoby mi się nazwać je — łowy z nagonką), musimy wziąć świeży oddech i poświęcić tej sprawie osobny rozdział.



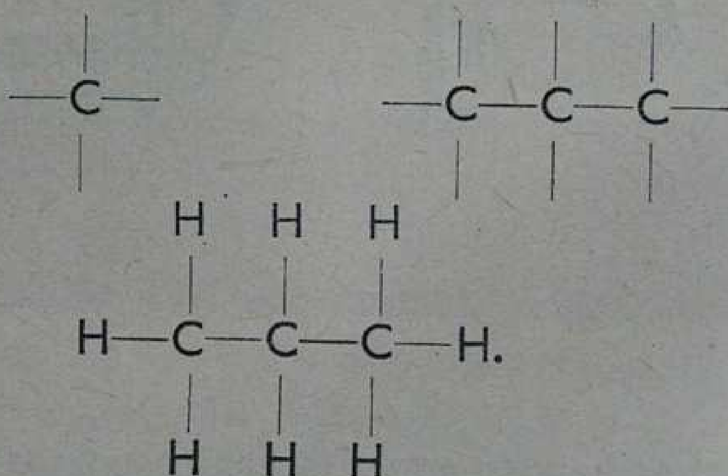
3. RODZINA ZWIĄZKÓW NASYCONYCH

Jak już wspominaliśmy, królestwo związków organicznych jest niesłychanie liczne i skromnie podsumowując, posiada ono co najmniej 900 000 obywateli. Jasne jest więc, że my ograniczymy się do poznania i przebadania zupełnie tylko nielicznych przedstawicieli poszczególnych rodzin.

Z wielkim uproszczeniem, wszystkie związki organiczne, w zależności od ich budowy podzielić możemy na:

a) łańcuchowe, zwane inaczej alifatycznymi,
b) cykliczne, zwane inaczej aromatycznymi.

Najtypowszymi i najprostszymi przedstawicielami związków łańcuchowych jest rodzina węglowodorów nasyconych. W rodzinie tej, obejmującej m.in. dobrze Ci znane związki, jak metan, propan, butan, obowiązuje jak gdyby maksymalna pracowitość i oszczędność. Mianowicie każda z czterech wartościowości atomu węgla musi być wysycona. Oznacza to, że atomy węgla, łącząc się w długie łańcuchy, zużywają na to po dwie swoje wartościowości, zaś pozostałe dwie wolne wartościowości trzymają mocno i zazdrośnie po atomie wodoru:

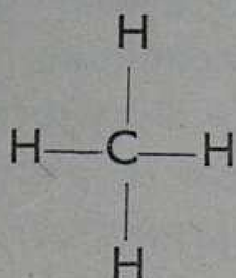


W sumie, pod względem wartościowości nie ma tu żadnych luzów czy też braków, stąd pochodzi i nazwa — węglowodory nasycone, inaczej — wykorzystane do granic wytrzymałości swej wartościowości.

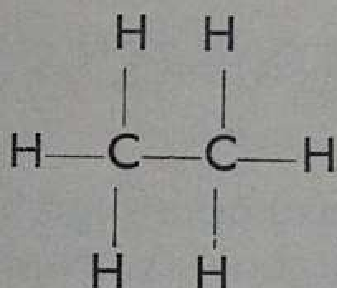
Z węglowodorami nasyconymi stykasz się niemal codziennie i to wielokrotnie. Gaz metan zawarty w gazie palącym się w naszej kuchni czy piecu kąpielowym, mieszanka propan-butan, którą napełniamy butle do kuchenek turystycznych, parafina i wosk ziemny, stanowiące

podstawowy składnik past do butów, do podłóg, wyrobu świec, smarów adhezyjnych do pasów napędowych i transmisyjnych, czy wreszcie oleje i składniki benzyny — oto typowi przedstawiciele węglowodorów nasyconych.

Najmniejszy z węglowodorów nasyconych, metan



zbudowany jest zaledwie z 1 atomu węgla i 4 atomów wodoru. Po nim idzie etan,



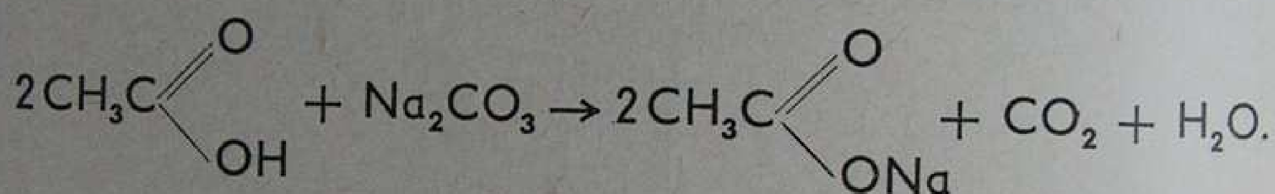
którego cząsteczka, jak widzisz, zawiera już 2 atomy węgla i 6 wodoru; dalej mamy propan, C_3H_8, butan C_4H_{10}..., tetradekan — $C_{14}H_{30}$ itd.

W miarę wzrostu długości łańcucha węglowego, wzrasta temperatura topnienia i wrzenia naszych związków. I tak metan, CH_4, wrze w temp. $-161°C$; butan, C_4H_{10}, już przy $+0{,}5°C$; pentan, C_5H_{12} przy $+36°C$; zaś dekan $C_{10}H_{22}$, wrze w temp. $+174°C$. Zmiany te łatwo prześledzisz, przyglądając się uważnie tablicy 1 zamieszczonej na końcu książki.

Pierwsza synteza, czyli okrężną drogą dochodzimy do metanu

Co prawda metan stanowi jeden z zasadniczych składników gazu doprowadzanego do naszych mieszkań, jednak bardzo trudno byłoby go stamtąd wyodrębnić. Dlatego też Ty, jak na chemika przystało, wytworzysz go sam na drodze syntezy. Przygotuj się należycie duchowo do tej pracy, bo będzie to przecież Twoja premiera — pierwsza synteza organiczna.

Pracę zaczniesz od wykonania soli kwasu organicznego, a mianowicie octanu sodu. Sól tę otrzymasz w wyniku zobojętniania kwasu octowego węglanem sodu:



$$2CH_3C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow OH\end{matrix} + Na_2CO_3 \rightarrow 2CH_3C\begin{matrix}\nearrow O\\ \searrow ONa\end{matrix} + CO_2 + H_2O.$$

25 g stężonego kwasu octowego zmieszaj z 50 ml wody, ogrzej w parowniczce porcelanowej na łaźni wodnej i dodawaj stopniowo porcjami mieszając 60 g krystalicznego węglanu sodu. Odczyn całości musi być lekko kwaśny. Płyn ogrzej do wrzenia, przesącz na gorąco i odstaw na noc do lodówki do krystalizacji. Wydzielone kryształy odsącz i wysusz w temperaturze pokojowej.

Nie zapomnij, że przesącz po zagęszczeniu da Ci nowe porcje tej soli. Resztę przesączu możesz odparować do sucha tak, aby otrzymać sól bezwodną.

W sumie powinieneś otrzymać ok. 50 g octanu sodu.

Bezwodny octan sodu otrzymasz z octanu sodu krystalicznego, który stopisz w parowniczce (najlepiej na łaźni

wodnej), mieszając stop łyżeczką. Sól najpierw topi się we własnej wodzie krystalicznej, a następnie, w miarę wyparowywania wody gęstnieje i w końcu krzepnie. Po silniejszym jeszcze ogrzaniu, sól ponownie się topi w temperaturze około 315°C. Sól mieszaj tak długo, aż otrzymasz jednolity ciekły stop. Staraj się przy tym uniknąć przegrzania, bo, ostrzegam, w przypadku przegrzania stop ciemnieje i wydziela się z niego palny gaz.

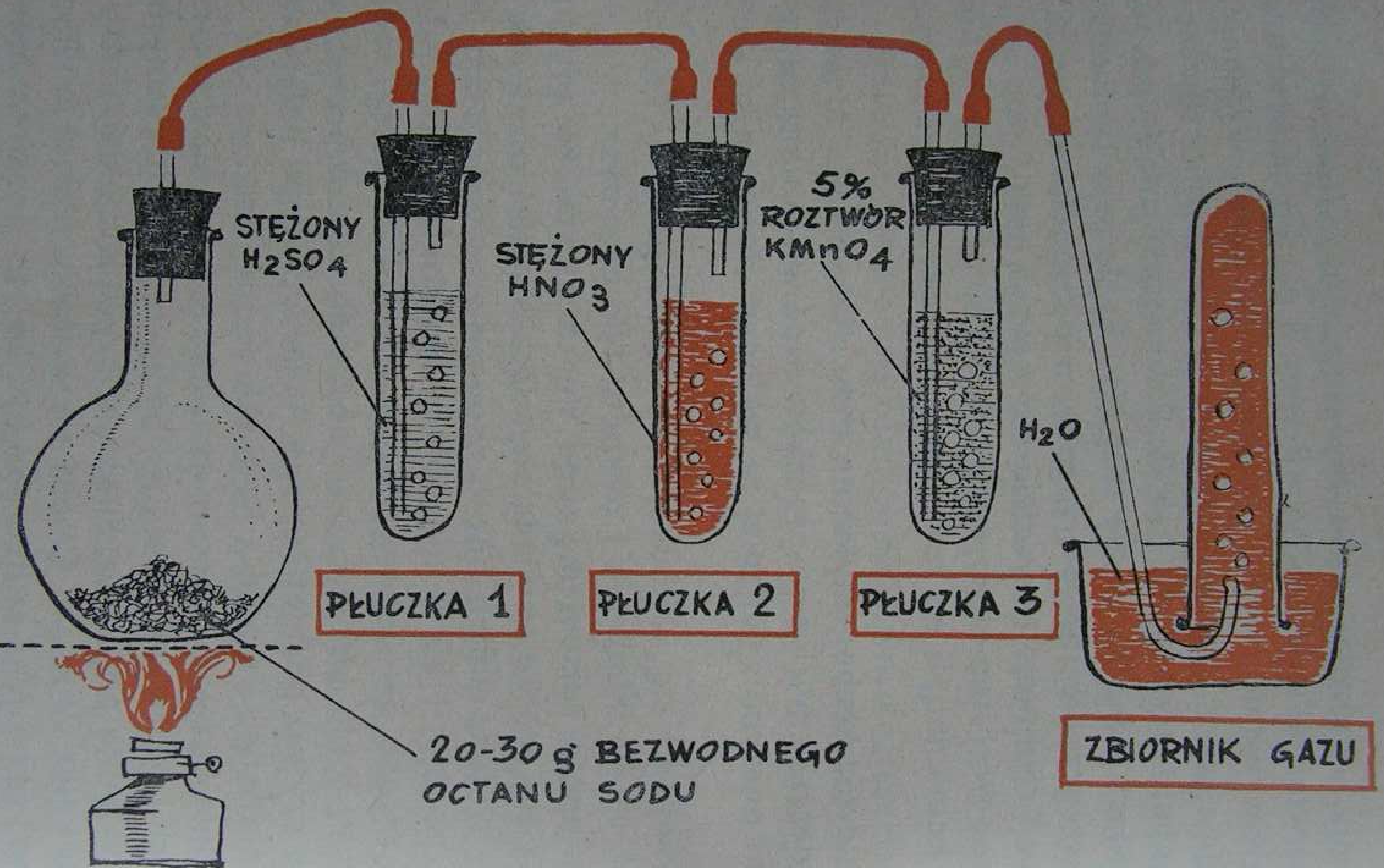
Teraz swój stop nieco ostudź, wylej na grubą blachę lub płytę kamienną, a po zakrzepnięciu pokrusz go i sproszkuj.

Ponieważ bezbarwny octan sodu silnie pochłania wodę z powietrza, musisz go przechowywać w szczelnie zamykanym naczyniu, najlepiej ze szklanym docieranym korkiem.

Czyżby mi się wydawało, że dostrzegam w Twoich oczach ślady znudzenia i zawodu? Nie przeczysz.

Doskonale rozumiem, skąd się to bierze. Po prostu czujesz się trochę zawiedziony. Oczekiwałeś oszałamiających syntez, euforii barw, zapachów, a tymczasem ja Ci tu podaję, i to w sposób bardzo dokładny, metody wytwarzania bezwodnego octanu sodu. Niestety, mój kochany, takie jest życie — aby móc czytać przygody Tomka czy też później Małego Rycerza, trzeba najpierw poznać alfabet i umieć z liter składać wyrazy.

Właśnie bezwodny octan sodu jest jedną z bardzo pospolitych i typowych substancji pomocniczych, używanych przez chemika organika. Substancji tych jest około czterdziestu i nikt Ci ich za Ciebie nie wykona. Musisz je więc wykonać sam, gdyż muszą one być świeżo przygotowane


STĘŻONY
H_2SO_4
STĘŻONY
HNO_3
5%
ROZTWÓR
$KMnO_4$
H_2O
PŁUCZKA 1
PŁUCZKA 2
PŁUCZKA 3
20-30 g BEZWODNEGO
OCTANU SODU
ZBIORNIK GAZU

przed doświadczeniem. Oczywiście nie będę Ci podawał metod otrzymywania tylu substancji pomocniczych, jednak parę z nich poznać musisz.

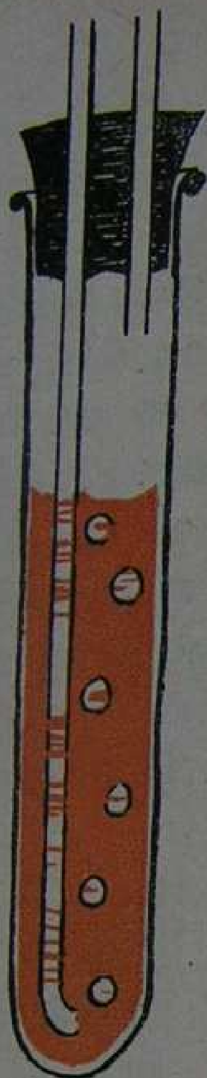
Powracając teraz do naszego doświadczenia, którego celem jest przecież wywiązanie gazu metanu, CH_4, weź małą kolbkę szklaną, czystą i suchą i wsyp do niej 10—20 g bezwodnego octanu sodu. Wylot kolbki zamknij korkiem, przez który przechodzi rurka szklana. Na rurkę tę naciągnij krótki gumowy wąż, którym połączysz kolbkę z trzema płuczkami wykonanymi z większych probówek. Rysunek wskazuje Ci wyraźnie, jak to ma wyglądać. Płuczki muszą być szczelnie zamykane korkami gumowymi lub z polichlorku winylu.

Pierwszą probówkę — płuczkę do 3/4 objętości napełnij stężonym kwasem siarkowym, H_2SO_4, drugą — stężonym kwasem azotowym, HNO_3, trzecią zaś 5-procentowym roztworem nadmanganianu potasu, $KMnO_4$.

Pierwsze dwa stężone kwasy rozpuszczają w sobie, a więc zatrzymują węglowodory nienasycone oraz aromatyczne. Z kolei roztwór $KMnO_4$ jest przez węglowodory nienasycone odbarwiany. Natomiast metan, jako węglowodór nasycony, przejdzie przez wszystkie te pułapki nienaruszony.

Po zmontowaniu całej aparatury rozpocznij początkowo ostrożne, a następnie ostre ogrzewanie kolbki z octanem sodu.

Zawarty w niej bezwodny octan sodu początkowo topi się, a następnie poczyna się rozkładać. Termicznemu rozkładowi tej soli towarzyszy wydzielanie się gazowego metanu, CH_4. Gaz ten staraj się wywiązać umiarkowanie



LICZ ILOŚĆ PĘCHERZYKÓW GAZU

tak, aby można było obserwować wędrówkę pojedynczych pęcherzyków gazu w poszczególnych płuczkach.

Jeżeli dobierzesz odpowiednio intensywność ogrzewania kolbki, to w jednostce czasu przez płuczkę przechodzić będzie stała ilość pęcherzyków. Poproś kogoś o pomoc i policz ilość pęcherzyków gazu, jaka w jednej minucie przechodzi przez płuczkę pierwszą i trzecią.

Jeżeli liczenie wykonasz dokładnie, to przekonasz się, że w jednostce czasu przez wszystkie płuczki przechodzi ta sama ilość pęcherzyków gazu. Świadczy to o tym, iż nasz metan nie reaguje z H_2SO_4, HNO_3 ani też z $KMnO_4$.

A więc pośrednio zdobyłeś już dowód na to, że metan należy do węglowodorów nasyconych, które z racji swej budowy bardzo opornie wchodzą w reakcje chemiczne z innymi związkami.

Na zakończenie doświadczenia możesz zapalić metan zebrany w ostatniej probówce obróconej dnem do góry. W tym celu probówkę zamknij pod wodą korkiem, ujmij ją dłonią chronioną rękawiczką, włóż ochronne okulary, wyjmij korek i na **wyciągniętej** ręce zbliż wylot probówki do płomienia palnika.

Uwaga: metan z powietrzem tworzy bardzo silną mieszaninę wybuchową. Stąd też musisz bezwzględnie przestrzegać powyżej podanych środków ostrożności.

Benzen czy benzyna?

Proponuję Ci teraz poznanie reakcji charakterystycznych, za pomocą których będziesz mógł łatwo rozróżnić węglowodory alifatyczne od aromatycznych.

A oto konkretne zadanie.

W butelce masz jakąś ciecz. Na podstawie analizy jakościowej ustaliłeś już, iż jest to węglowodór. Próby na właściwości redukujące i utleniające wypadły negatywnie. Obecności wiązań podwójnych też nie stwierdziłeś. Ruchliwość i zapach cieczy sugeruje, że jest to chyba benzyna, a może nie... może więc benzen.

I w tym miejscu ogarnia Cię wątpliwość.

W takim przypadku zgadywanie trzeba zastąpić bardziej naukowymi metodami. Sprawa ta sprowadza się do określenia, czy Twój węglowodór należy do rzędu alifatycznych czy też aromatycznyh. Aby wątpliwość tę wyjaśnić, 0,2 ml benzyny ekstrakcyjnej rozpuść w 2 ml czterochlorku węgla, CCl_4. Osobno w 2 ml czterochlorku węgla rozpuść 2 ml benzenu, toluenu lub ksylenu.

Teraz do każdej probówki z węglowodorami dodaj po 2 krople 5% wodnego roztworu pięciochlorku antymonu, $SbCl_5$.

W probówce z benzyną nie zajdą żadne widoczne zmiany. Natomiast probówka z benzenem przybierze

barwę czerwonożółtą, a po pewnym czasie wytrąci się jasny osad.

Jeżeli do doświadczenia swego użyłeś toluen lub ksylen, to zabarwią się one na czerwono. Poniżej podaję Ci zestawienie reakcji barwnych (rozpuszczalnych w CCl_4) najpospolitszych węglowodorów aromatycznych z pięciochlorkiem antymonu.

Antracen — barwa intensywnie zielona, osad zielony kłaczkowaty.
Benzen — barwa czerwonożółta, osad jasny.
Naftalen — barwa żółtobrunatna, osad ciemnolila.
Toluen, **Ksylen**, **Kumen** — barwa czerwona.

Zróbmy więc małą repetycję.

Węglowodory alifatyczne, odznaczające się budową łańcuchową, z pięciochlorkiem antymonu żadnej reakcji barwnej nie dają.

Natomiast pięciochlorek antymonu, reagując z węglowodorami aromatycznymi, czyli związkami o budowie łańcuchowej, wywołuje różne reakcje barwne. Zabarwienia roztworów są charakterystyczne dla poszczególnych związków aromatycznych.

A oto jeszcze inna metoda wykrywania związków aromatycznych. — Do probówki wprowadzamy ok. 0,1 g badanej substancji w 2 ml CCl_4 lub chloroformu. Probówkę pochylamy i na cienkiej bagietce wprowadzamy 0,2 g bezwodnego $AlCl_3$, przyklejając go do ścianki probówki z roztworem. Następnie ostrożnie odchyla się

probówkę tak, aby roztwór powoli zwilżał chlorek glinowy. W chwili zwilżenia roztworem, jeżeli są w nim związki aromatyczne, chlorek glinowy zabarwi się.

Warto, abyś to zapamiętał. Węglowodory benzenowe i ich pochodne dają zabarwienie żółtopomarańczowe aż do zabarwienia czerwonego, naftalenowe — niebieskie lub purpurowe, a bardziej skondensowane, np. antracen — zielone. Ale tu uwaga: reakcji mogą przeszkadzać związki zawierające brom i jod, które również w nieobecności pierścienia aromatycznego zabarwiają chlorek glinowy.

Oddzielanie obcych gości

Teraz z kolei zajmiemy się oddzielaniem różnych związków organicznych od naszej rodziny alifatycznych węglowodorów nasyconych.

Twoim reprezentantem tej rodziny będzie teraz tzw. benzyna ekstrakcyjna, którą stanowi mieszanina nasyconych węglowodorów, zawierających w cząsteczkach od 8 do 14 atomów węgla.

Uwaga: Do doświadczeń nie wolno używać benzyny samochodowej, tzn. etyliny, gdyż zawiera ona bardzo silnie trujące dodatki (cztreoetylek ołowiu).

Postaraj się możliwie dokładnie odmierzyć 20 ml benzyny ekstrakcyjnej. Następnie dodaj do niej 5 ml benzenu lub toluenu oraz 5 ml terpentyny. Całość zmieszaj, po czym podziel na 2 probówki, po 15 ml mieszaniny w każdej.

ETYLINA



Zawartość jednej próbki wlej do rozdzielacza, dodaj 60 ml stężonego H_2SO_4 i pocznij bardzo ostrożnie całość mieszać, a następnie już energiczniej wytrząsać.

Po około 15 minutach wytrząsania rozdzielacz ustaw pionowo i pozwól cieczom się rozdzielić. Gdy to nastąpi, spuść warstwę kwasu, który dzięki znacznie większemu ciężarowi właściwemu (1,84 H_2SO_4 i ok. 0,8 benzyna) zbiera się na dole. Pozostałą w rozdzielaczu warstwę węglowodorów wlej do cylinderka miarowego. Przekonasz się, że z dawnej porcji 15 ml ubyło co najmniej 2—2,5 ml.

Odpowiedzialność za to ponosi stężony kwas siarkowy, który rozpuszcza w sobie węglowodory aromatyczne. A więc nasz benzen bądź toluen został z benzyny usunięty przez kwas siarkowy.

Teraz przychodzi kolej na terpentynę.

Do rozdzielacza wlej próbkę, z której uprzednio usunąłeś już związki aromatyczne i dodaj 20 ml czystego stężonego kwasu siarkowego, H_2SO_4, oraz 10 ml 40% formaldehydu, czyli formaliny, $HC\begin{matrix} \diagup O \\ \diagdown H \end{matrix}$. Całość trzeba bardzo dokładnie wymieszać przez wstrząsanie. Do dużej

zlewki wlej 200 ml zimnej wody, po czym do zlewki tej spuść zawartość rozdzielacza. Po wymieszaniu dodaj małymi porcjami stężony wodorotlenek amonu, NH_4OH.

W miarę dodawania wodorotlenku amonu pocznie się wytrącać nierozpuszczalny szary osad. Osad ten powstaje w wyniku reakcji węglowodorów nienasyconych z formaldehydem. W Twoim doświadczeniu osad powstał w wyniku reakcji formaldehydu z terpenami, które należą do węglowodorów nienasyconych.

Gdyby Ci się teraz udało zebrać benzynę i zmierzyć jej objętość, to wynik brzmiałby — ok. 10 ml. Czyli z obu przeprowadzonych operacji nasze węglowodory nasycone, stanowiące benzynę, wyszły całkowicie zwycięsko i gdyby nie błędy pomiaru oraz nieuchronnie powstające straty, objętość benzyny po reakcjach winna się równać objętości benzyny przed reakcjami. Bowiem węglowodory nasycone, jako chemicznie bierne, żadnego udziału w reakcjach nie brały.

Zapamiętaj to dokładnie. — Węglowodory nasycone a więc takie, z których zbudowane są benzyna, nafta, oleje, parafina, są odporne na działanie stężonego, a nawet gorącego H_2SO_4, stężonego, dymiącego HNO_3, bądź też mieszaniny tych kwasów.



LAMPA NAFTOWA ŁUKASIEWICZA

Całkowita bierność węglowodorów nasyconych wobec stężonego kwasu siarkowego stała się podstawą opracowanego przez naszego rodaka Ignacego Łukasiewicza procesu rafinacji, to jest oczyszczania produktów naftowych. Obecne zawsze w ropie naftowej węglowodory nienasycone, po rozdestylowaniu ropy wchodzą następnie w skład benzyn, nafty, olejów. Obecność związków nienasyconych obniża ogromnie wartość benzyny, gdyż niszczy ona wówczas silniki, a nafta zawierająca te związki spala się źle, bowiem na knocie powstają smoliste osady. Natomiast nieusunięcie z olejów związków nienasyconych może wręcz doprowadzić do zatarcia się smarowanych nimi części.

Opracowana przez Łukasiewicza metoda rafinacji produktów naftowych polega na działaniu na nie stężonym kwasem siarkowym. Związki nienasycone bądź się w tym kwasie rozpuszczają, bądź ulegają polimeryzacji i jako nierozpuszczalny osad są łatwe do usunięcia.

I jeszcze jeden ważny szczegół. Węglowodory nasycone traktowane tzw. mieszaniną nitrującą, czyli 10 g stężonego HNO_3 i 15 ml stęż. H_2SO_4, nie rozgrzewają się. Natomiast węglowodory aromatyczne, jak też i węglowodory nienasycone, potraktowane mieszaniną nitrującą silnie się rozgrzewają.

Zachowanie takie jest wynikiem zachodzących wówczas reakcji chemicznych, podczas gdy w przypadku węglowodorów nasyconych, napotykamy całkowitą bierność chemiczną.

Aby się o tym osobiście i naocznie przekonać, radzę wykonać próbę z mieszaniną nitrującą, biorąc naftę, lub

benzynę, czyli węglowodory alifatyczne, a następnie benzen lub toluen, jako reprezentantów rodziny związków aromatycznych.

A więc do zlewki wlej 50 ml badanego węglowodoru, a następnie 15 ml mieszaniny nitrującej. Całość dokładnie wymieszaj, zmierz temperaturę, po czym dokonuj jej odczytów co 1 minutę przez kwadrans. Jeżeli do próby użyłeś węglowodór alifatyczny, nie zauważysz żadnych zmian temperatury. Natomiast gdy mieszaninę nitrującą wlejesz do benzenu, ksylenu czy toluenu, to co minutowe odczyty temperatury będą coraz wyższe. Świadczy to o tym, że pomiędzy związkiem pierścieniowym a mieszaniną nitrującą zachodzi reakcja egzotermiczna.



4. WIELKA RODZINA ALKOHOLI

Węglowodory z grupy OH

Zajmiemy się obecnie ogromną rodziną związków organicznych, a ściślej węglowodorów zawierających charakterystyczną grupę OH, zwaną urzędowo **grupą hydroksylową.**

Pewnie się już domyślasz, że naszymi królikami doświadczalnymi będą teraz alkohole.

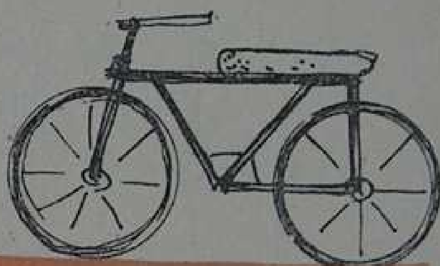
Jak zawsze, gdy mamy do czynienia ze związkami organicznymi, będziemy się musieli ograniczyć do poznania zaledwie paru delegatów tej nadzwyczaj licznej rodziny.

— No dobrze, ale dlaczego rodzina alkoholi jest aż tak liczna? — dociekasz.



Pytanie Twoje jest doprawdy podchwytliwe, ale cóż, musimy i na nie znaleźć odpowiedź.

Jak już na wstępie mówiliśmy, alkoholami nazywamy węglowodory zawierające w swej cząsteczce grupę OH. Mam nadzieję, że z poprzedniego rozdziału pamiętasz, jak wielka jest ilość węglowodorów nasyconych. Każdy z tych węglowodorów stanie się alkoholem, skoro tylko w jego cząsteczce jeden atom wodoru zastąpisz grupą OH. A kto Ci zabroni dokonać nie jednej takiej zmiany, lecz dwu lub trzech jednocześnie?

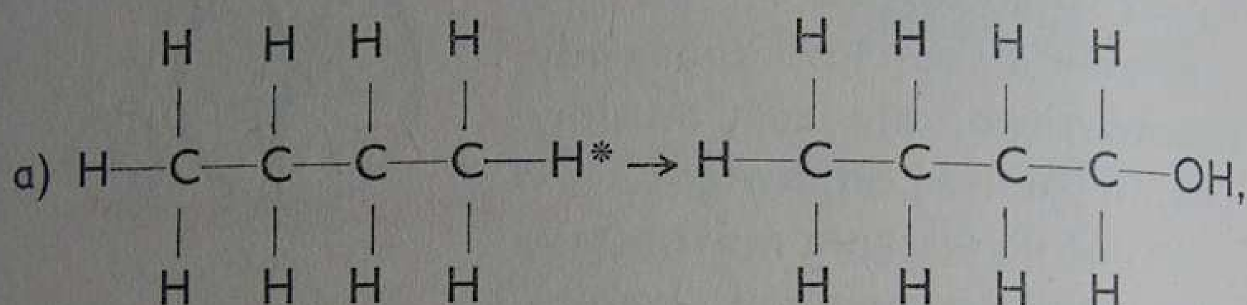


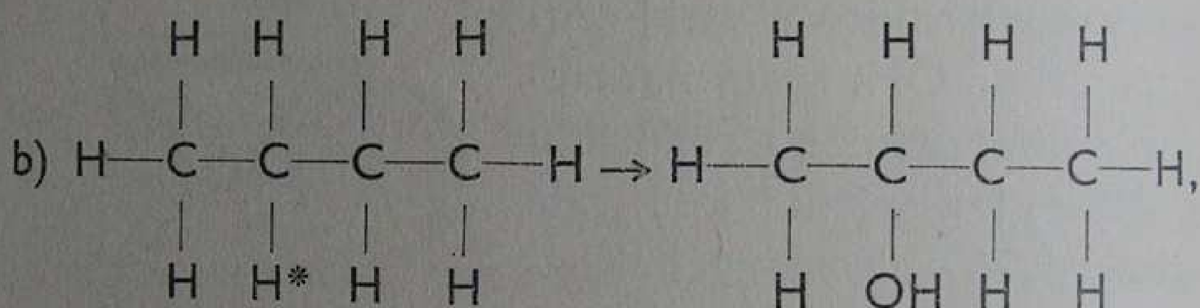


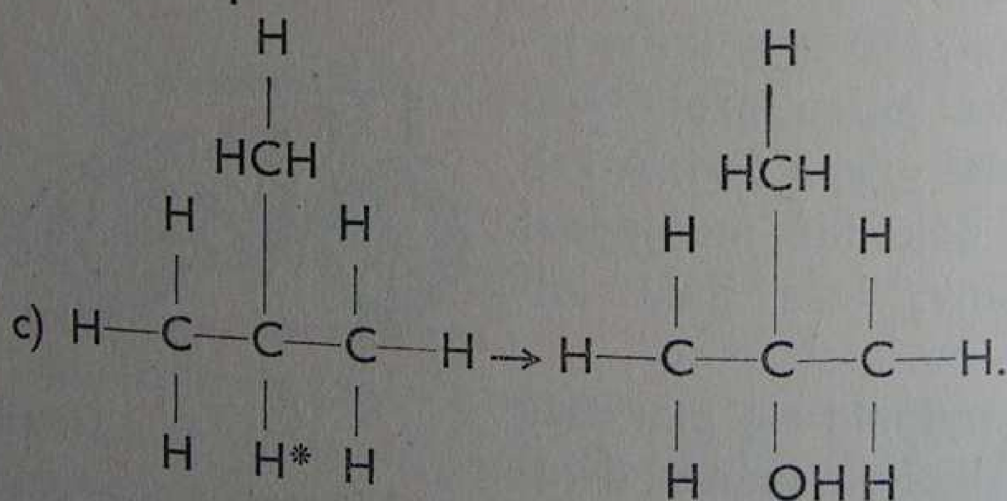
Stąd też wyłania się pierwszy podział na alkohole jedno-, dwu- i wielowodorowe. Oznacza to, że cząsteczka węglowodoru zawierać może jedną, dwie lub nawet trzy grupy OH.



Ba, ale i na tym jeszcze bynajmniej nie koniec. Otóż z jednego i tego samego węglowodoru nasyconego, np. butanu, zastępując w jego cząsteczce jeden atom wodoru (ten oznaczony gwiazdką) grupą OH, otrzymać możesz aż cztery zupełnie różne alkohole. Oto przykłady trzech z nich:



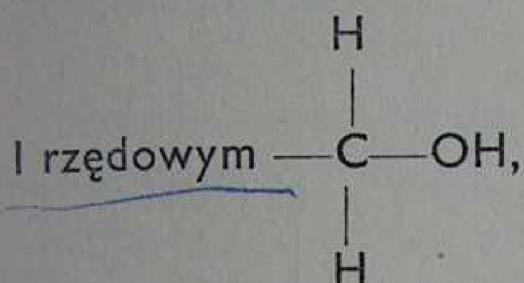


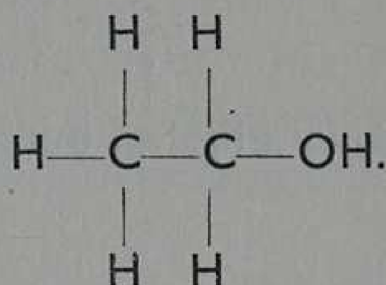


Jak widzisz, z tych trzech podanych wzorów strukturalnych każdy z alkoholi różni się położeniem grupy OH. A właśnie za ogólne właściwości alkoholu odpowiedzialna

jest grupa OH. Z kolei od jej położenia w cząsteczce danego alkoholu zależy indywidualny „charakter'' każdego z tych związków.

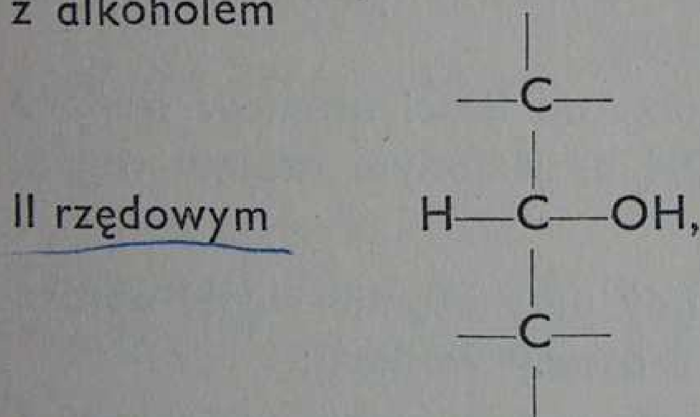
Skoro więc grupa OH w cząsteczce alkoholu przyłączona jest do atomu węgla, przy którym się znajdują jeszcze dwa atomy wodoru, wówczas taki alkohol zwiemy



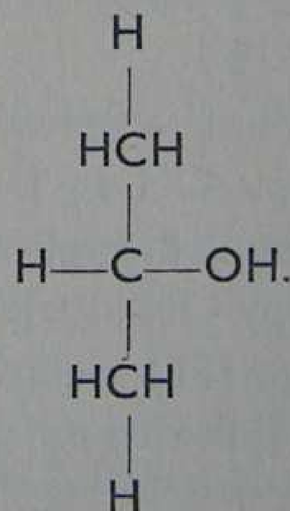


np. alkohol etylowy

Z kolei, skoro grupa OH w cząsteczce alkoholu przyłączona jest do atomu węgla, przy którym znajduje się tylko jeden atom wodoru, wówczas masz do czynienia z alkoholem

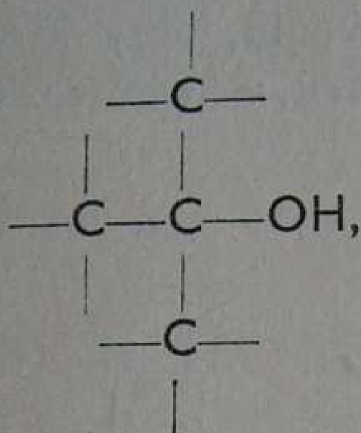


np. drugorzędowy alkohol propylowy

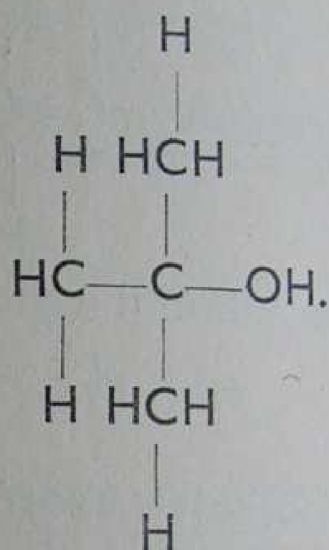


Gdy wreszcie grupa OH przyłączona jest w cząsteczce do atomu węgla, przy którym nie ma ani jednego atomu wodoru, alkohol taki będziesz nazywał:

III rzędowym



np. trzeciorzędowy alkohol butylowy



Właściwie wszystko jest wyraźnie powiedziane, ale nie zaszkodzi mała powtórka.

Rzędowość alkoholi zależy od ilości atomów wodoru towarzyszących grupie OH przy danym atomie węgla. Masz więc:

a) alkohol I-rzędowy — gdy przy atomie węgla oprócz grupy OH są jeszcze 2 atomy wodoru;
b) alkohol II-rzędowy — gdy przy atomie węgla oprócz grupy OH jest jeszcze 1 atom wodoru;
c) alkohol III-rzędowy — gdy przy atomie węgla znajduje się tylko sama grupa OH i atomy węgla.

Oczywiście węglowodory aromatyczne nie są bynaj-

mniej gorsze od alifatycznych, więc i one dają liczne alkohole, stąd ogromna liczebność całej tej rodziny.

Na początek pozostańmy jednak przy węglowodorach łańcuchowych i to zawierających tylko jedną grupę OH.

Alkohol etylowy

Źródłem potrzebnego Ci do wielu doświadczeń alkoholu etylowego będzie zwykły spirytus denaturowany. Oczywiście spirytus denaturowany nie jest bynajmniej czystym alkoholem etylowym. Wymownym tego dowodem jest widniejąca na etykiecie trupia czaszka symbolizująca truciznę.

Tobie jednak to zupełnie nie przeszkadza do doświadczeń, a nawet wręcz przeciwnie, masz tu doskonałą okazję przeprowadzenia identyfikacji alkoholu etylowego w obecności innych licznych związków organicznych.

A więc do dzieła. Zacznij od przygotowania dwu niezbędnych odczynników. Oto one.

Odczynnik A. — W 100 ml wody rozpuść 4,6 g wodorotlenku potasu, KOH.

Odczynnik B. — W 100 ml wody rozpuść 1,7 g jodku potasu, KJ, a następnie 1,4 g jodu, J_2.

Przystępując do badania, wlej 5 ml denaturatu do małe zleweczki, po czym dodaj 15 ml roztworu A i następnie po wymieszaniu, również 15 ml roztworu B. Teraz zleweczkę wstaw do większej parowniczki z gorącą wodą i zawartość jej ogrzewaj do temp. 50°C. Już po paru mi-

nutach ogrzewania zauważysz gromadzenie się na dnie zleweczki jakiegoś osadu. Aby osad ten całkowicie opadł na dno i dał się łatwiej odsączyć, musisz jeszcze zleweczkę ogrzewać przez 15 minut do temp. 50°C.

Ponieważ wiem, że jesteś bardzo niecierpliwy, aby skrócić czas oczekiwania, opowiem Ci pewną autentyczną historię.

Od jednego z Twoich kolegów otrzymałem kiedyś list, w którym żali się, iż został wprowadzony w błąd. Mianowicie ani fenoloftaleina, ani papierek lakmusowy nie chciały zmieniać swej barwy pod wpływem działania alkoholu etylowego.

Skoro bowiem — rozumował Twój kolega — wszystkie alkohole zawierają grupę OH, to pod wpływem ich działania fenoloftaleina i papierek lakmusowy powinny się barwić na czerwono. „Przecież wszystkie wodorotlenki wywołują taką zmianę barwy, a jest faktem niezaprzeczalnym, iż każdy wodorotlenek zawiera grupę OH."

Jak łatwo się domyśleć, błąd w rozumowaniu Twego kolegi polegał na utożsamianiu grupy OH z anionem OH^-. Właśnie ten skromny minusik umieszczony u góry informuje nas, że w przypadku wodorotlenku, np. KOH czy NH_4OH, mamy do czynienia z jonem, a nie z cząsteczką. Natomiast alkohol etylowy nie jest wcale elektrolitem, a więc nie ulega dysocjacji, prowadzącej do powstawania jonów OH^-. Dlatego też alkohole mają odczyn obojętny i nie mogą wywoływać zmian barwy wskaźników.

A teraz, aby już skończyć z alkoholem etylowym, podam Ci jeszcze jedną ciekawostkę. Jeżeli zmieszasz np.

50 ml alkoholu etylowego z 50 ml wody, to w rezultacie ile otrzymasz mililitrów mieszaniny?

— 100 ml — odpowiadasz bez wahania.

Otóż nie, znacznie mniej, bo tylko 96,3 ml.

50 + 50 = 96,3 3,7

Jest to bardzo ciekawy i rzadko na tak dużą skalę spotykany w praktyce laboratoryjnej przykład tzw. kontrakcji, czyli zmniejszania się objętości cieczy. Zjawisko to polega na bardzo silnym wiązaniu się cząsteczek alkoholu i wody, co w rezultacie prowadzi do zmniejszania się objętości mieszaniny.

Radzę Ci, wykonaj kiedyś takie efektowne doświadczenie mieszając np. 100 ml denaturatu z 100 ml wody. Aby łatwiej Ci było obserwować zmiany objętości, ciecze wlewaj do długiej wąskiej rury, zamkniętej na końcu korkiem. Początkowo objętość wynosić będzie ok. 200 ml, lecz stopniowo, w miarę mieszania się alkoholu i wody objętość mieszaniny będzie się zmniejszała.

Reakcja jodoformowa

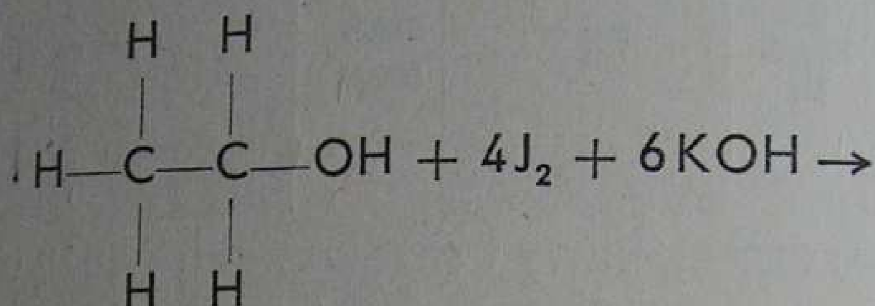
Czas już zająć się odsączaniem osadu, który zebrał się na dnie ogrzewanej zleweczki.

Teraz całość na ciepło przesącz przez sączek z bibuły. Zbierze się na nim spora porcja żółtego, krystalicznego

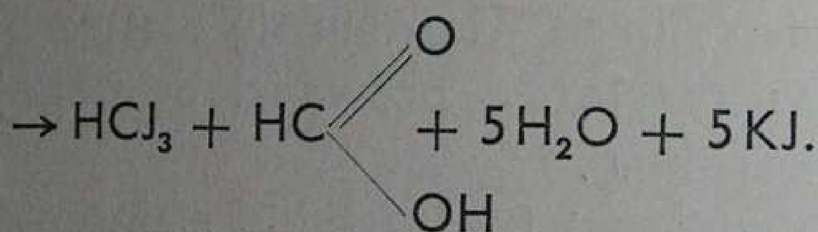
osadu. Jest nim związek organiczny jodoform o wzorze HCJ_3.

— Jak on powstał? — pytasz.

Otóż Twój żółty osad powstał w wyniku reakcji zwanej właśnie jodoformową



alkohol etylowy jod wodorotlenek potasu



Radzę Ci, zapamiętaj sobie dobrze tę reakcję, gdyż stanowi ona jedną z metod identyfikacji alkoholu etylowego.

Jodoform jest trudno rozpuszczalny w wodzie, natomiast bardzo dobrze rozpuszcza się w alkoholu etylowym i glicerynie. W celu więc oczyszczenia produkt Twój oczyść przez krystalizację z alkoholu. Jeżeli później popatrzysz na swoje oczyszczone kryształki przez lupę, to z łatwością dostrzeżesz ich charakterystyczne, sześciokątne tabliczki.

Jodoform, dawniej powszechnie stosowany jako środek dezynfekcyjny, służył np. do zasypywania drobnych skaleczeń i oparzeń skóry. Zapach tego związku jest ostry.

Spróbuj teraz, posługując się poznaną już reakcją jo-

doformową, wykryć alkohol etylowy w winie, a nawet w piwie.

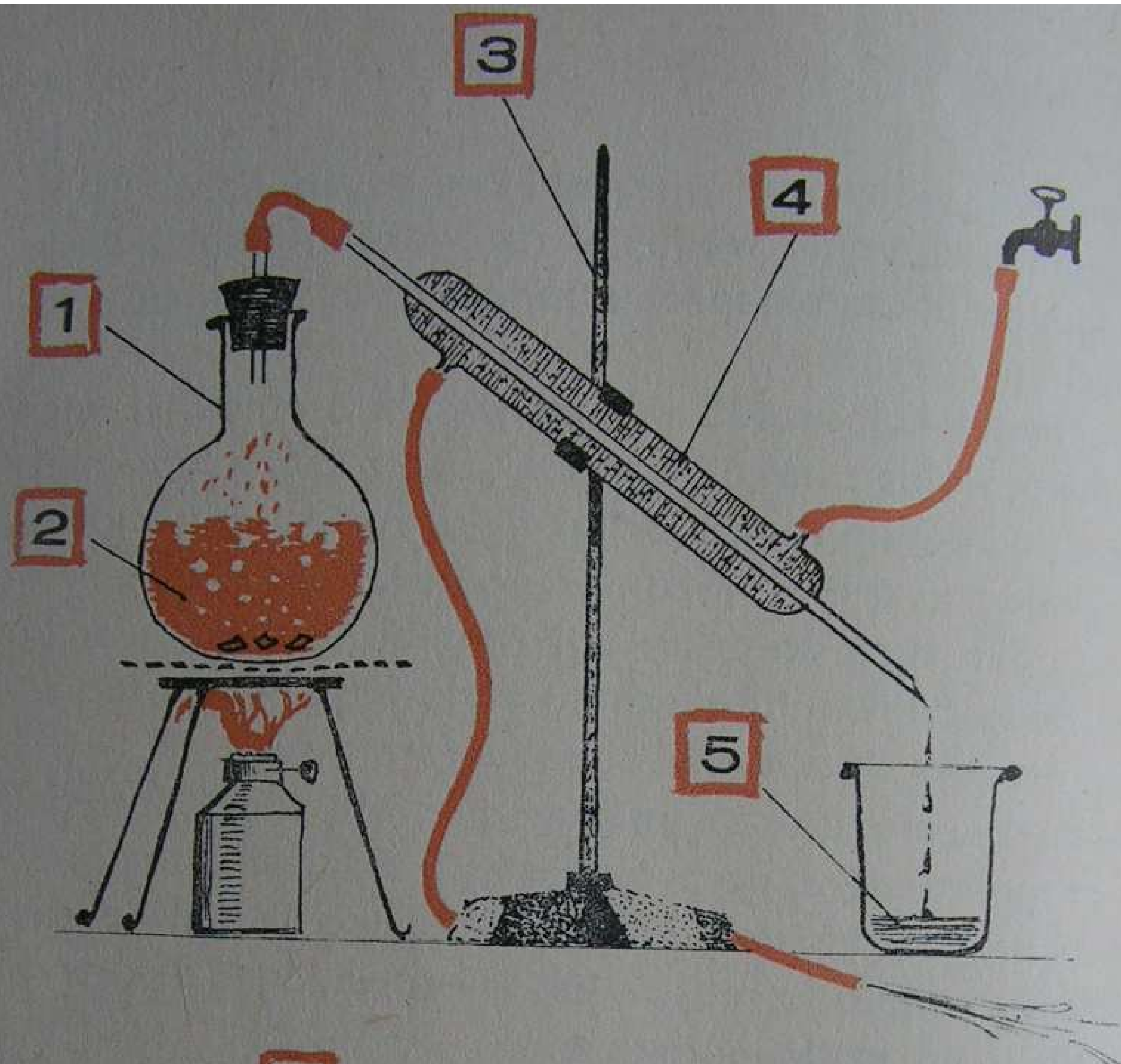
Ponieważ jednak ani wino, ani tym bardziej piwo nie są bynajmniej czystymi wodnymi roztworami alkoholu etylowego, na początek spróbuj związek ten wydzielić z badanych preparatów.

Do małej kolbki 100 ml nalej do 2/3 objętości wino lub piwo, wylot zamknij korkiem, przez który przechodzi zgięta pod kątem rurka. Drugi wylot rurki osadź w korku zamykającym szyjkę chłodnicy wodnej. Całą tak zmontowaną aparaturę do destylacji widzisz na rysunku s. 74.

Po oddestylowaniu alkoholu etylowego z piwa lub wina, przeprowadź z nim próbę jodoformową.

Niestety, nie zawsze produkt jest tak tani i dostępny jak pospolite piwo. Po prostu często staniesz przed problemem przedestylowania cieczy o objętości zaledwie paru mililitrów. Dlatego musisz już teraz wykonać zestaw do destylacji na skalę półmikro.

W takich przypadkach destylację prowadzisz wprost z probówki. Potrzebna Ci natomiast będzie specjalna rurka destylacyjna, czyli pochyła chłodniczka, taka jak na rysunku (s. 75). Jest to szklana rurka długości ok. 25 cm i średnicy 2,5—3 mm, zawierająca rozdmuchane kulki. Kulki takie, bardziej lub mniej foremne, otrzymasz dmuchając w rurkę (zatkaną szczelnie z jednej strony), po jej lokalnym ogrzaniu wąskim płomieniem i wyjęciu z płomienia. Podczas destylacji rurkę chłodzisz z zewnątrz warstwami wilgotnej bibuły. Ale nie zapomnij, aby zapobiec spływaniu wody do odbieralnika z ostatniej, najniższej kulki. Dlatego musi się zwieszać wilgotny



1 KOLBA 100 ml

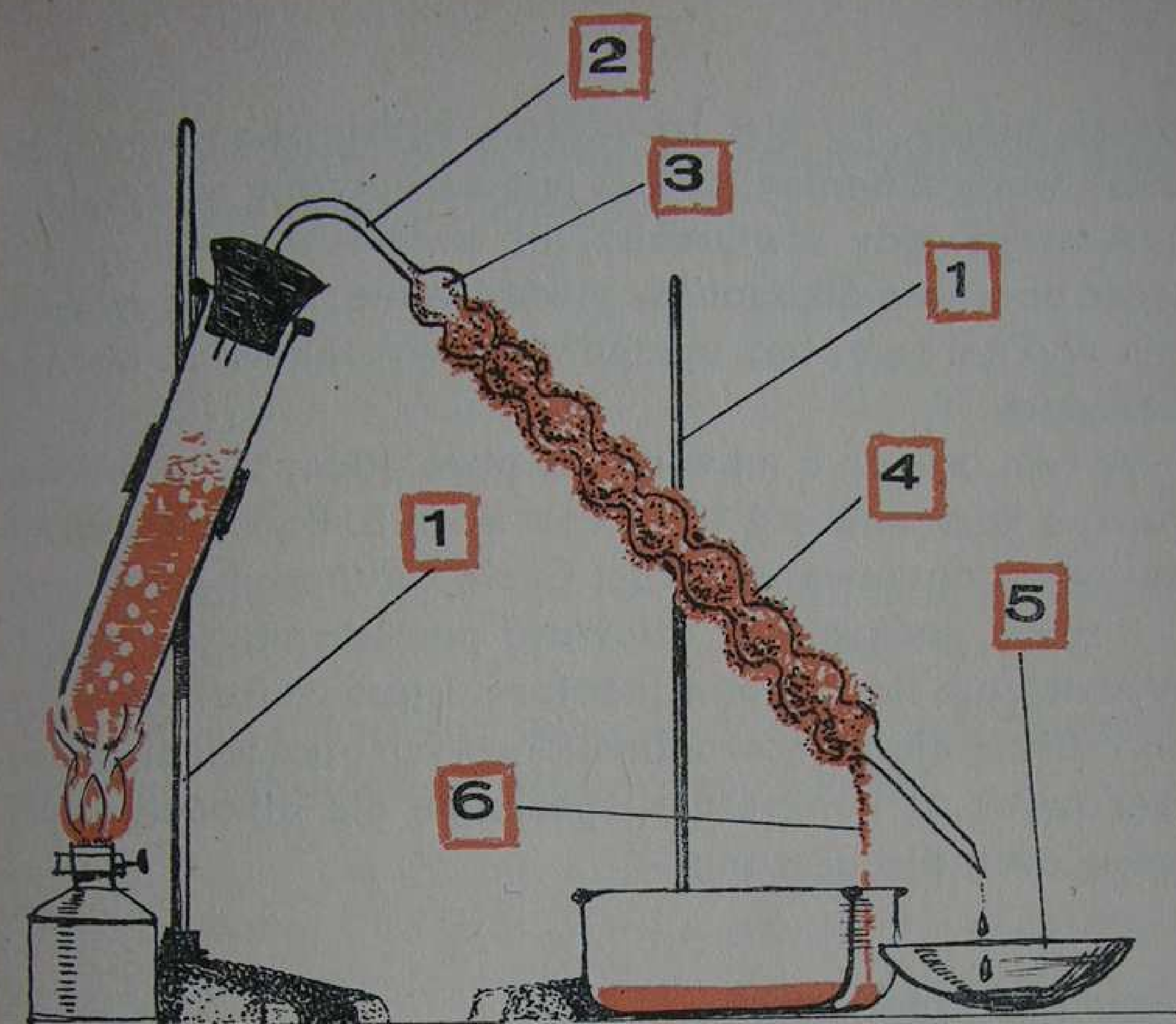
2 WINO 60 ml

3 STATYW

4 CHŁODNICA WODNA

5 ALKOHOL ETYLOWY

ZESTAW NORMALNY



1 STATYW

2 RURKA SZKLANA 2,5—3 cm

3 WYDĘTE BAŃKI

4 WILGOTNA BIBUŁA LUB LIGNINA

5 ODBIERALNIK

6 ZWIESZAJĄCY SIĘ PASEK BIBUŁY (ODWODNIENIE)

ZESTAW PÓŁMIKRO

pasek bibuły. Po nim to właśnie będzie skapywać nadmiar wody z ligniny, co też jest zaznaczone na rysunku.

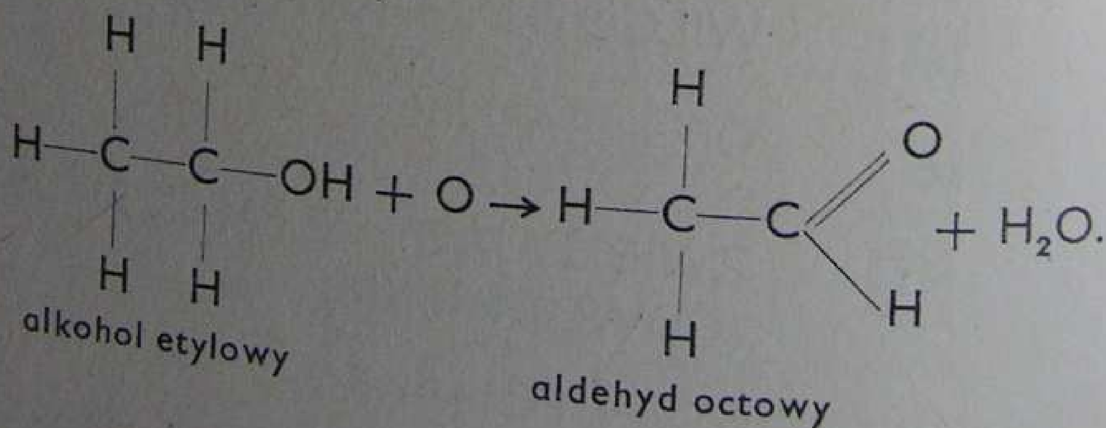
A teraz, gdy stwierdzisz już ponad wszelką wątpliwość obecność alkoholu w piwie i winie, spróbuj związek ten wykryć tam, bez uprzedniego wyosobniania metodą destylacji.

W tym celu do 5 ml wina lub piwa dodaj 10 ml roztworu A, a następnie też 10 ml roztworu B. Po kilkunastominutowym ogrzewaniu strąci Ci się żółty osad jodoformu.

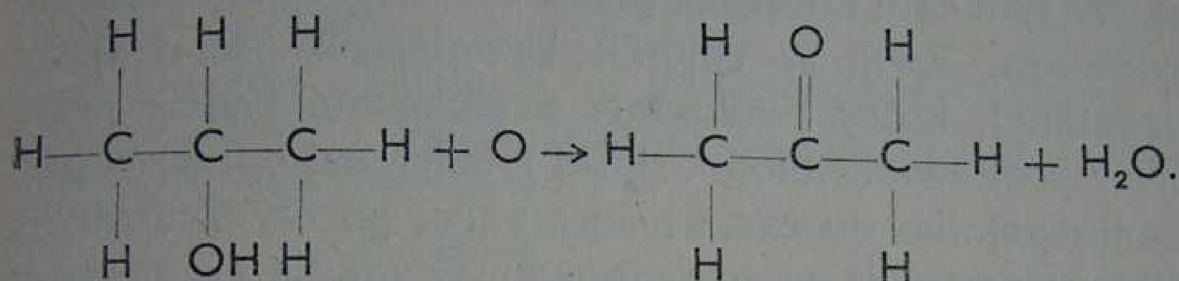
I znów podkreślam celowość pamiętania tej reakcji. Wydzielanie się bowiem jodoformu jest charakterystyczną reakcją dla jednowodorotlenowych alkoholi pierwszorzędowych, a konkretnie, specjalnie dla alkoholu etylowego oraz dla acetonu.

Ustalanie rzędowości

Wspominałem już, że alkohole jednowodorotlenowe w zależności od położenia grupy OH, mogą być pierwszo-, drugo- lub trzeciorzędowe. Rzędowość alkoholi najprościej jest sprawdzić, posługując się reakcją utleniania. W takim przypadku alkohole pierwszorzędowe tworzą aldehydy. A więc np.



Natomiast utlenianie alkoholi drugorzędnych prowadzi do powstawania ketonów



alkohol propylowy drugorzędowy — keton propylowy (aceton)

Oddestyluj z piwa lub wina 5—6 mililitrów alkoholu etylowego, który zaraz utlenimy na aldehyd.

Metoda A. — Do 20 ml wodnego roztworu alkoholu etylowego dodaj 1 ml H_2SO_4 i 0,2 g dwutlenku ołowiowego, PbO_2, po czym całość ogrzewaj do wrzenia. Następnie wylot naczynia zamknij korkiem, przez który przechodzi rurka destylacyjna, po czym oddestyluj ok. 10 ml roztworu.

Uwaga: Rurkę destylacyjną musisz jak najintensywniej chłodzić bądź też jej wylot umieścić w probówce obłożonej lodem.

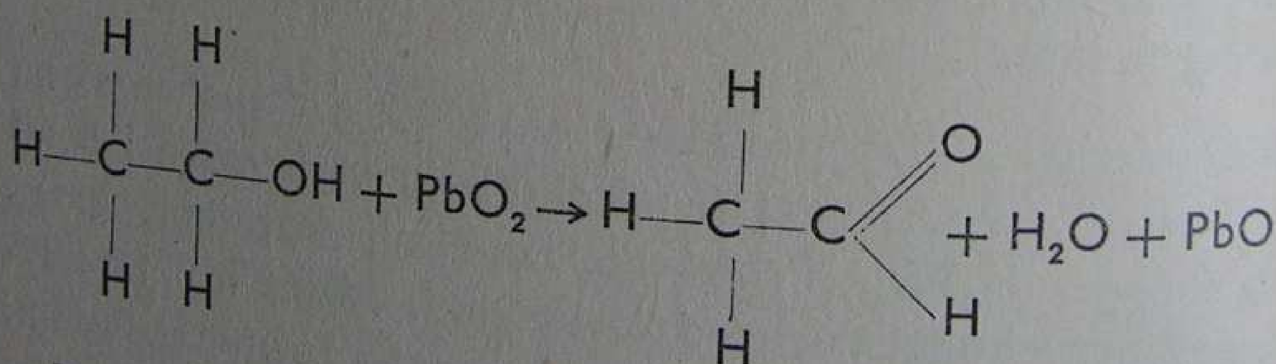
Metoda B. — Do probówki wsyp 1,2 g dwuchromianu potasu, $K_2Cr_2O_7$, wlej 6 ml alkoholu etylowego i 5 ml stężonego H_2SO_4. Probówkę zamknij korkiem, przez który przechodzi rurka destylacyjna. Wylot rurki destylacyjnej umieść w probówce obłożonej z zewnątrz lodem. Zawartość probówki ogrzewaj małym płomykiem, a gdy rozpocznie się wrzenie, oddestyluj ok. 5 ml roztworu.

Metoda C. — Alkohol etylowy utlenić możesz bardzo prosto do aldehydu za pomocą ogrzanej siatki miedzianej. W tym celu do dużej probówki wlej 6 ml alkoholu etylowego. Zwiń w rulonik kawałeczek gęstej siatki miedzianej, który swobodnie przechodzić będzie przez otwór probówki. Rulonik siatki miedzianej ogrzej w płomieniu palnika do czerwonego żaru, po czym możliwie szybko wprowadź go do probówki. Czynność tę powtórz 4—5 razy.

Uwaga: Po wprowadzeniu gorącej siatki do probówki wydzielają się lotne i łatwo palne pary. Dlatego doświadczenie to musisz wykonać ostrożnie, z daleka od otwartego płomienia.

Po wyjęciu ostudzonej już siatki miedzianej wylot probówki zamknij korkiem, przez który przechodzi rurka destylacyjna. Stosując jak poprzednio bardzo silne chłodzenie odbieralnika, oddestyluj około 4 ml roztworu.

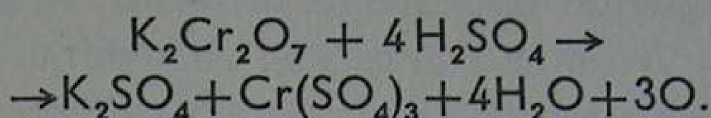
A teraz jeszcze parę słów wyjaśnienia, dotyczących wymienionych procesów utleniania. — W pierwszym przypadku źródłem tlenu był PbO_2, który redukował się do PbO.



Druga reakcja, to jest utlenianie alkoholu etylowego dwuchromianem potasu, była już procesem nieco bar-



dziej skomplikowanym. Mechanizm tej reakcji możesz zapisać następująco:



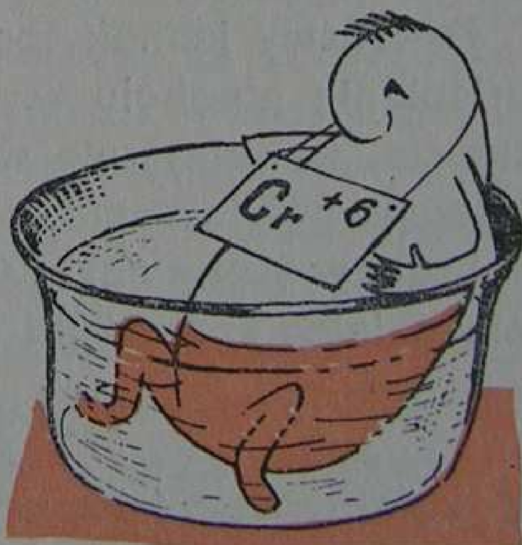
$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \rightarrow$$
$$\rightarrow K_2SO_4 + Cr(SO_4)_3 + 4H_2O + 3O.$$

Dopiero tak otrzymany atomowy tlen reaguje dalej z alkoholem, zamieniając go w aldehyd.

Przy okazji tej reakcji zwróć uwagę na zachodzące w jej trakcie zmiany wartościowości chromu.

I tak, w związku $K_2Cr_2O_7$ masz do czynienia z chromem sześciowartościowym Cr^{6+}. Natomiast w związku $Cr_2(SO_4)_3$ chrom jest już tylko trójwartościowy, Cr^{3+}, inaczej mówiąc, nastąpiła redukcja chromu sześciowartościowego do trójwartościowego.

Oj, coś widzę, że kiwasz, co prawda z grzeczności, potakująco głową, lecz tak w głębi duszy to nie bardzo wierzysz w jakieś tam zmiany wartościowości. Zresztą, czy coś takiego można zobaczyć albo udowodnić? Papier jest cierpliwy, można wszystko na nim napisać, a każda reakcja przebiega na nim gładko.



Rozumiem doskonale Twój nastrój. Któż nie przechodził momentów zwątpienia i tysięcznych wątpliwości? Ale zamiast przypominać Ci, że

pada dzisiaj deszcz albo że zostałeś obrugany w domu i to do tego słusznie, i stąd bierze się Twój krytyczny nastrój, ja postaram się dostarczyć Ci bezspornego, dosłownie naocznego dowodu na zmiany wartościowości.

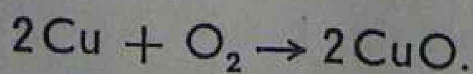
Wiadomo przecież, że wodne roztwory związków zawierających chrom sześciowartościowy są żółtopomarańczowe. Taką właśnie barwę mają wodne roztwory $K_2Cr_2O_7$, $Na_2Cr_2O_7$ czy wreszcie $(NH_4)_2Cr_2O_7$. Natomiast roztwory wodne związków chromu trójwartościowego są zielone, jak np. $CrBr_3$, $CrCl_3$, CrF_3, $Cr_2(SO_4)_3$.

A teraz pora na doświadczenie. Do probówki wlej, proszę, 2—3 ml roztworu $K_2Cr_2O_7$, dodaj 1,5 ml stężonego H_2SO_4, po czym wkraplaj powoli denaturat obserwując bacznie barwę mieszaniny w probówce. Łatwo zauważysz, iż czerwony do chwili dodania H_2SO_4 roztwór dwuchromianu przybiera stopniowo barwę trawiastozieloną.

I właśnie pojawienie się tego koloru dowodzi, iż w roztworze masz już teraz związki chromu trójwartościowego, które powstały w wyniku redukcji związków chromu sześciowartościowego.

Powróćmy jednak teraz do naszych trzech sposobów utleniania alkoholu etylowego. Otóż metoda ostatnia, trzecia, wykorzystuje właściwości miedzi, a mianowicie łatwego przyłączania, a następnie oddawania tlenu.

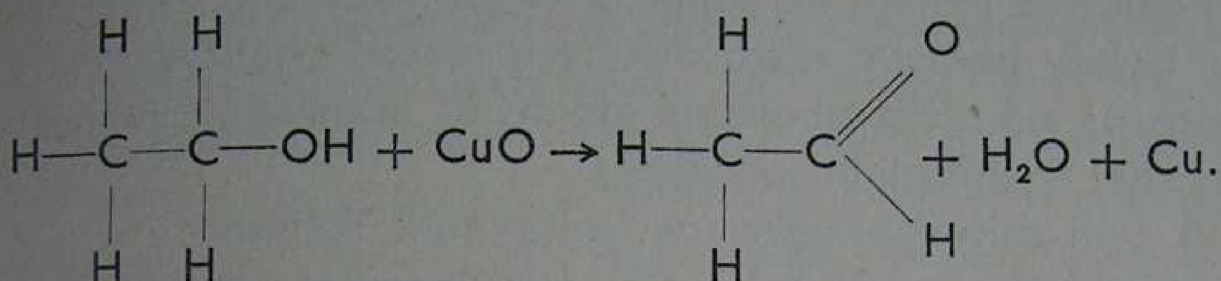
I tak, w czasie ogrzewania miedzianej siatki w płomieniu palnika zachodziło utlenianie zgodnie z równaniem



$$2Cu + O_2 \rightarrow 2CuO.$$

Z kolei podczas reakcji gorącego CuO z alkoholem

następowała redukcja tlenku miedzi z jednoczesnym utlenianiem alkoholu do aldehydu.



Reasumując, zupełnie niezależnie, czy utlenianie przeprowadzisz dwutlenkiem ołowiu, dwuchromianem czy też siatką miedzianą, w przypadku alkoholu pierwszorzędowego powstanie zawsze odpowiedni aldehyd.

Utleniony alkohol czyli aldehyd

Ależ ten czas leci! Tak zagadaliśmy się o metodach otrzymywania aldehydu poprzez utlenianie alkoholu etylowego różnymi utleniaczami, że w ogóle zapomniałem dokonać prezentacji aldehydu.

Ale w końcu nie stało się nic złego. Aldehydowi octowemu poświęcony będzie cały rozdział 6. Dlatego tu wspomnę tylko o jego najważniejszych właściwościach.

Na początek powąchaj więc, ale **bardzo ostrożnie** zapach cieczy zebranych po destylacji produktów utleniania alkoholi. Najlepiej wachlującym ruchem ręki przywiej trochę powietrza wraz z zapachem bliżej swojej twarzy, ale nie nachylaj nosa nad probówką. Mówiąc nawiasem, taki właśnie ruch ręki u chemika świadczy już o pewnej wprawie eksperymentatorskiej.

Poczujesz woń ostrą, przenikliwą i bardzo charakterystyczną, lecz trudną do określenia.

Ponieważ jednak na samych wrażeniach zapachowych nie należy kończyć zastosowanych metod analitycznych, postaraj się teraz obecność aldehydu udowodnić jakimś bardziej wymiernym sposobem.

W tym celu sporządź tzw. odczynnik Tollesna:

roztwór A— w 30 ml wody destylowanej rozpuść 3 g azotanu srebra, $AgNO_3$,

roztwór B w 30 ml wody destylowanej rozpuść 3 g wodorotlenku sodu, NaOH.

Oba roztwory musisz przechowywać oddzielnie, przy czym roztwór A koniecznie w butelce ze szkła ciemnego.

Przed przystąpieniem do wykrywania aldehydów w bardzo dokładnie wymytej probówce zmieszaj roztwory A i B w stosunku 1:1, np. po 5 ml, po czym dodaj, ale bardzo powoli, kroplami wodorotlenek amonu, NH_4OH. Musisz unikać nadmiaru NH_4OH i dodać go tylko tyle, aby zniknął, to znaczy rozpuścił się powstający początkowo czarny osad tlenku srebra, Ag_2O.

Po rozpuszczeniu tego czarnego osadu w wodorotlenku amonu, do probówki dodaj ok. 1 ml cieczy, w której chcesz wykryć aldehyd, po czym probówkę wstaw do zlewki z ciepłą wodą. Jeżeli w badanej cieczy znajdował się aldehyd, wówczas na ściankach probówki wytworzy się lustrzana warstewka srebra.

Opisana próba jest nie tylko efektowna, ale jednocześnie bardzo cenna z punktu widzenia analitycznego, stąd radzę Ci nie ominąć jej wykonania i co więcej, ,,zapisać'' ją sobie starannie w pamięci.

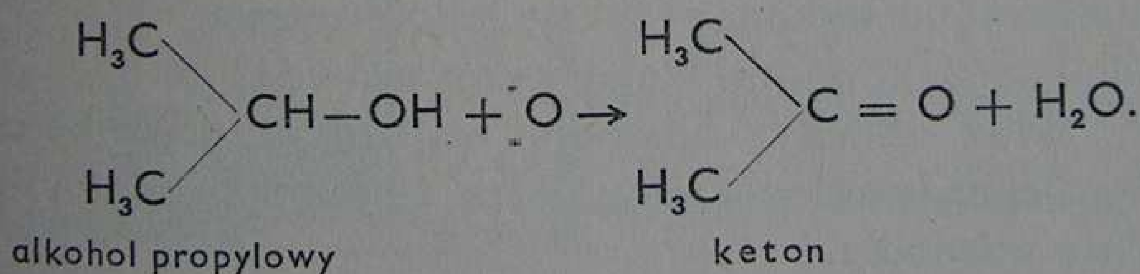
Alkohole drugo- i trzeciorzędowe

Zanim przystąpimy do doświadczeń, przypomnę Ci tylko, że utlenianie alkoholi pierwszorzędowych prowadzi do powstawania aldehydów, zaś drugorzędowych do powstawania ketonów. Natomiast alkohole trzeciorzędowe utleniają się bardzo trudno, przy czym w ostatecznym efekcie otrzymujemy mieszaninę kwasów i ketonów.

Spróbuj teraz przeprowadzić utlenianie drugorzędowego alkoholu do ketonu.

W tym celu do małej zleweczki wlej ok. 1 ml drugorzędowego alkoholu propylowego, po czym dodaj 30 ml 3% wodnego roztworu nadmanganianu potasu, $KMnO_4$, całość ogrzej do wrzenia, odstaw na bok, w końcu ostrożnie dodaj 1 ml stężonego kwasu siarkowego, H_2SO_4.

Po 15—20 sekundach do całości musisz dodawać mieszając wodny nasycony roztwór kwasu szczawiowego tak długo, dopóki nie zniknie charakterystyczne fioletowoczerwone zabarwienie nadmanganianu. Teraz całość ochłodź i możesz już przystąpić do wykrywania ketonu, który powstał w wyniku utleniania alkoholu drugorzędowego. Możemy to zapisać następująco:



W celu wykrycia i zidentyfikowania w produktach utleniania alkoholu drugorzędowego, wykonaj znaną Ci już próbę jodoformową. Przypominam, że poprzednio

w celu wykrycia alkoholu etylowego wykonaliśmy próbę jodoformową, stosując następujące odczynniki:

A — roztwór wodorotlenku potasu, KOH,

B — roztwór jodu w jodku potasu, $J_2 + KJ$.

Natomiast skoro metodą próby jodoformowej chcesz wykryć keton, to zamiast wodorotlenku potasu, KOH, musisz użyć roztwór wodorotlenku amonu, NH_4OH.

A więc do 5 ml cieczy otrzymanej w wyniku utleniania drugorzędowego alkoholu propylowego, dodaj 15 ml 5% roztworu NH_4OH oraz 15 ml roztworu B (jod w jodku potasu, patrz s. 69).

Po ogrzaniu naczynia przez około 10 minut w temperaturze 50°C, na dno wytrąci się dobrze Ci już znany żółty krystaliczny osad jodoformu, HCJ_3.

Warto więc zapamiętać tę odmianę reakcji jodoformowej. Jeżeli mianowicie użyjesz roztworu KOH, wówczas jodoform powstanie i z alkoholu etylowego, i z acetonu. Natomiast zastosowanie NH_4OH wyklucza już alkohol etylowy i gwarantuje, że jodoform powstanie tylko w obecności acetonu.

Zresztą najlepiej przekonaj się o tym sam. Weź mianowicie 2—3 ml alkoholu etylowego i używając wodorotlenek amonu wykonaj reakcję jodoformową.

No i co? Jaki wynik? Negatywny, prawda?

A teraz zamiast alkoholu etylowego użyj keton. Z Twojej zadowolonej miny widzę, że reakcja jodoformowa się powiodła.

Pełny cocktail

Badania polegające na utlenianiu identyfikowanego alkoholu, a następnie na przeprowadzaniu szeregu reakcji mających na celu stwierdzenie rzędowości alkoholi, były co prawda dokładne, ale — co tu dużo ukrywać — dość nudne i żmudne.

Dlatego też, skoro już je opanowałeś, podam teraz bardzo prostą metodę pozwalającą na bezbłędne rozszyfrowanie rzędowości nawet całej rodzinki alkoholi.

W tym celu musisz najpierw przygotować odpowiedni odczynnik. Jest nim roztwór chlorku cynkowego, $ZnCl_2$ w kwasie solnym, HCl. A więc w 11 ml stężonego HCl rozpuść 13,6 g bezwodnego $ZnCl_2$. Po rozpuszczeniu $ZnCl_2$ roztwór musisz oziębić.

Weź teraz 3 probówki i wlej do nich:



TAK ROZSZYFRUJESZ RZĘDOWOŚĆ ALKOHOLI

— do pierwszej 1 ml pierwszorzędowego alkoholu etylowego,

— do drugiej 1 ml drugorzędowego alkoholu propylowego,

— do trzeciej 1 ml trzeciorzędowego alkoholu butylowego.

Następnie probówki te, odpowiednio oznakowane, wstaw do zlewki z wodą o temp. 27—28°C i po chwili dodaj do każdej z probówek po 6 ml wykonanego uprzednio roztworu $ZnCl_2$ w stęż. HCl. W probówce trzeciej rozpocznie się jakaś reakcja. Mianowicie wydzieli się w niej i zbierze u góry nierozpuszczalna warstewka produktów. W probówce drugiej dopiero po ok. 5—10 minutach wystąpi zmętnienie, zaś następnego dnia utworzy się górna, nierozpuszczalna warstewka. Natomiast w probówce pierwszej nic się nie dzieje i nic się nie zmienia,

— A co będzie — pytasz — w przypadku mieszaniny alkoholu drugo- i trzeciorzędowego?

I tym razem da się wykryć jeden obok drugiego.

Aby się o tym przekonać, wykonaj mieszaninę zawierającą wspomniane 2 rodzaje alkoholi i zadaj ją roztworem $ZnCl_2$ w stężonym HCl.

Widzisz? Natychmiast tworzy się górna nierozpuszczalna warstewka produktów reakcji alkoholu trzeciorzędowego. Warstewkę tę musisz szybko usunąć, gdyż po kilkunastu minutach pocznie się tworzyć następna nierozpuszczalna warstewka, tym razem utworzona z produktów reakcji alkoholu drugorzędowego.

O dalszych ciekawych związkach, otrzymywanych z kwasów, np. estrach, pomówimy w następnym rozdziale.



5. W KRÓLESTWIE ESTRÓW

Jestem przekonany, że nie obcy Ci jest specyficzny zapach rozpuszczalnika do lakierów nitro.

Oprócz acetonu oraz niewielkich ilości alkoholu metylowego, głównym składnikiem tego rozpuszczalnika są tzw. estry, związki odznaczające się ostrym, zupełnie specjalnym, przyjemnym zapachem.

Alkohol + kwas = ester

Już sam tytuł podrozdziału udziela odpowiedzi na Twoje jeszcze nie zadane pytanie dotyczące rodowodu estrów. Są to więc produkty powstające w wyniku działania kwasów na alkohole.

No, a jak to jest z tym zapachem? — intryguje Cię ta sprawa.

Jak się zaraz o tym przekonasz, jest on nie tylko silny, ale i charakterystyczny dla danego estru. A ponieważ zarówno alkoholi, jak też i kwasów w chemii organicznej mamy pod dostatkiem, więc i zapachowe królestwo estrów przedstawia się bardzo okazale.

Czy jesteś już gotowy do rozpoczęcia doświadczeń? No to startujemy.

Do probówki wlej 1 ml alkoholu butylowego lub amylowego, 5 ml stężonego, czyli tzw. lodowatego kwasu octowego oraz 2 ml stężonego kwasu siarkowego. Po wymieszaniu, całość ogrzewaj do wrzenia, pogotuj łagodnie parę sekund, po czym ostudź i wylej do dużej zlewki napełnionej 30 ml zimnej wody.

Od razu poczujesz wyraźny, charakterystyczny zapach, dobrze nam znany. Cóż tak pachnie? — Lakiery nitrocelulozowe i rozcieńczalniki do nich stosowane.

I w ten sposób wszystko się zgadza. Właśnie estry, a mianowicie octan butylu i octan amylu stanowią jeden z ważniejszych składników mieszaniny rozpuszczalników, stosowanych do produkcji lakierów nitrocelulozowych.

W ten sposób, zupełnie niespodziewanie stałeś się

współtwórcą nowego dla Ciebie związku. Zapamiętać tylko musisz, że nazwy estru tworzymy od nazwy użytego do jego syntezy kwasu oraz alkoholu. Np. nazwa octan butylu mówi nam, iż ester ten powstał z kwasu octowego oraz alkoholu butylowego.

Octan etylu

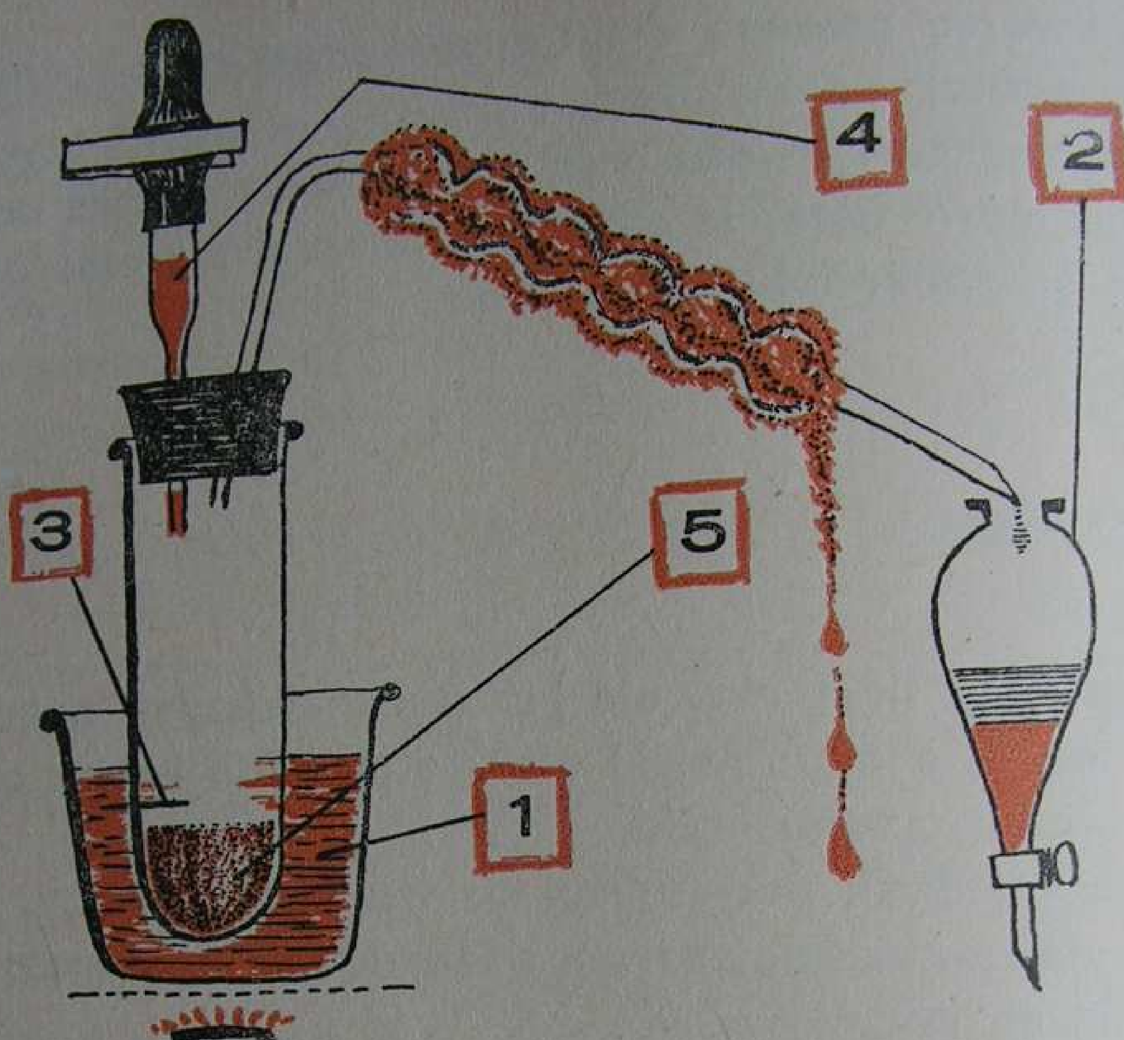
Zajmiemy się teraz, ale już staranniejszym, wykonaniem estru, a mianowicie estru etylowego kwasu octowego, czyli octanu etylu.

Zanim jednak przystąpisz do właściwej syntezy, musisz najpierw skompletować odpowiednią aparaturę pokazaną na rysunku s. 90.

Jak łatwo się możesz zorientować z aparatury pokazanej na rysunku, pracować będziemy w skali półmikro.

Jeżeli nie masz jeszcze wykonanej chłodniczki, takiej jak na rysunku, s. 90, to odsyłam Cię do poprzedniego rozdziału, w którym podany był opis sporządzenia tego podstawowego narzędzia pracy chemika-organika.

Probówkę, w której znajduje się już mieszanina 1 ml alkoholu etylowego i 1 ml stężonego kwasu siarkowego oraz kawałeczek porcelanki, zamknij korkiem z dwoma otworami. W jednym otworze umocuj pipetę z cienko wyciągniętym końcem zamykaną kulką szklaną lub na górny otwór nałóż wąż gumowy zamknięty ściskaczem. Do pipety, jeszcze przed jej zamocowaniem wciągaj mieszaninę 8 ml alkoholu etylowego i 8 ml lodowatego



1 ŁAŹNIA OLEJOWA — 140°C

2 ROZDZIELACZ (ODBIERALNIK)

3 OZNACZENIE POZIOMU

4 8 ml ALKOHOLU ETYLOWEGO + + 8 ml LODOWATEGO KWASU OCTOWEGO

5 1 ml ALKOHOLU ETYLOWEGO + + 1 ml STĘŻONEGO KWASU SIARKOWEGO

kwasu octowego. W drugim otworze korka umieść pochyłą chłodniczkę kulkową. Pod dolny jej koniec podstaw rozdzielacz, służący jako odbieralnik.

Gotowe już? No to świetnie.

Probówkę ogrzewaj na łaźni olejowej do 140°C i w miarę jak oddestylowuje powstający w niej ester, wkraplaj mieszaninę alkoholu i kwasu. Po prostu musisz zachować ścisłą proporcję pomiędzy ilością cieczy oddestylowanej, a ilością cieczy doprowadzonej do probówki. Najlepiej wykonaj sobie na probówce jakieś umowne znaki.

Po zakończeniu estryfikacji, czyli, gdy wkroplisz już całą objętość mieszaniny z pipety i oddestylujesz z probówki, zawartość rozdzielacza wytrząsaj z rozcieńczonym 2—3% wodnym roztworem węglanu sodowego, Na_2CO_3. Ma to na celu zobojętnienie kwasu octowego porwanego podczas destylacji. Pamiętaj, że niebieski papierek lakmusowy nie powinien zabarwić się od estru na czerwono.

Otrzymany przed chwilą ester z wodą się nie miesza. Skoro więc zgromadzisz go w rozdzielaczu napełnionym 2—3% Na_2CO_3, to po silnym wymieszaniu ester zostanie odkwaszony, po czym oddzieli się od wody. Jako lżejszy od wody, ester stanowić będzie w rozdzielaczu warstwę górną.

Otwórz więc kurek i wypuść z rozdzielacza dolną, wodną warstwę.

Teraz z kolei musisz z estru usunąć porwany podczas destylacji alkohol. W tym celu do rozdzielacza wlej 2 ml wody, w której poprzednio rozpuszczone zostały 2 g chlorku wapnia, $CaCl_2$. Po dokładnym wymieszaniu

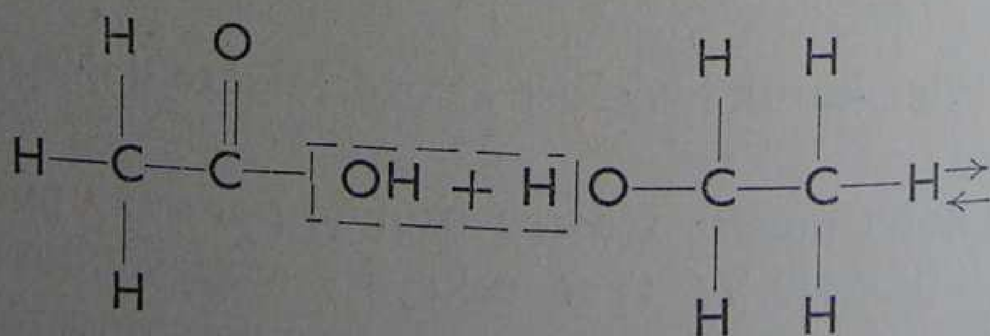
przez wstrząsanie, obie ciecze się rozdzielą. Górną warstwę stanowić będzie oczyszczony od alkoholu ester. Spuść więc dolną warstwę, ester zaś oczyść ostatecznie przez destylację. Destylację wykonaj najlepiej używając kolbkę 25 ml, zamkniętą korkiem z dwoma otworami. W jednym otworze umieść Twoją pochyłą chłodniczkę kulkową, w drugim termometr. Postępując w ten sposób otrzymasz ok. 6—6,5 ml estru octanu etylowego.

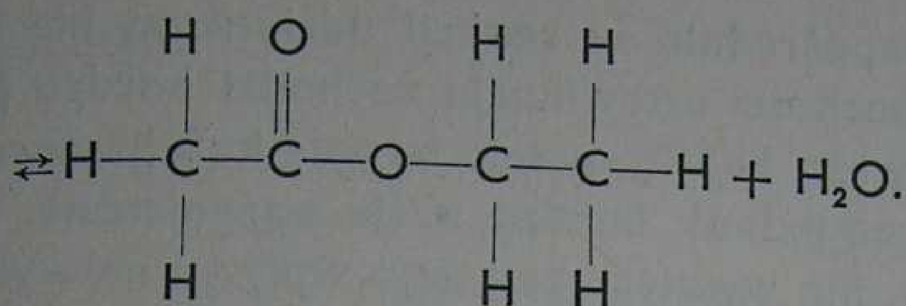
Przypominam Ci tylko, że nie może być mowy o ogrzewaniu kolbki destylacyjnej bezpośrednio palnikiem. Destylację musisz przeprowadzić używając do ogrzewania kolbki łaźnię wodną.

Jak powstają estry?

Wykonałeś już dwie syntezy estru, a efektem ostatniej jest parę mililitrów przyjemnie pachnącego octanu etylu czas więc zapoznać się z samym mechanizmem estryfikacji.

Przebieg reakcji estryfikacji prześledzimy na znanym Ci już z praktyki przykładzie działania kwasu octowego na alkohol etylowy.





octan etylu

A więc, jak widzisz, z atomu wodoru należącego do cząsteczki alkoholu oraz grupy OH należącej do cząsteczki kwasu powstaje cząsteczka wody, zaś pozostałość daje ester.

— No dobrze — pytasz — ale dlaczego pomiędzy surowcami a produktem, czyli estrem, umieszczone są dwie strzałki skierowane do tego w przeciwnych kierunkach, a ponadto we wzorze reakcji nie występuje dodawany przecież kwas siarkowy?

Zapewniam Cię, że obie te strzałki są uzasadnione, bowiem estryfikacja jest reakcją odwracalną. Mianowicie, jednocześnie z tworzeniem się estru, w wyniku działania powstającej wody, zachodzi jego hydroliza, czyli rozkład. W początkowej fazie estryfikacji szybkość reakcji powstawania estru jest większa od szybkości reakcji hydrolizy estru. Po pewnym czasie szybkość reakcji estryfikacji i reakcji hydrolizy stają się równe, ustala się równowaga dynamiczna, toteż w jednostce czasu tworzy się taka ilość estru, jaka jednocześnie ulega hydrolizie. Aby jak najbardziej na prawo przesunąć reakcję, czyli aby otrzymać jak najwięcej estru, trzeba uciekać się do różnych wybiegów.

I w ten sposób doszliśmy do roli kwasu siarkowego.

Chociaż bezpośrednio w reakcji udziału on nie bierze, bez jego obecności estryfikacja zachodzi bardzo powoli. Krótko mówiąc, H_2SO_4 spełnia tu rolę katalizatora. Jego działanie jest jednak bardzo ściśle ograniczone. Mianowicie H_2SO_4 nie wywiera żadnego wpływu na wydajność procesu, a jedynie reakcję przyspiesza.

Wydajność estryfikacji jest tylko 67%, czyli 33% surowców pozostaje zawsze nieprzereagowanych. Jeżeli więc użyjesz 1 mol alkoholu i 1 mol kwasu, to nie otrzymasz 1 mola estru, lecz tylko 2/3. Natomiast 1/3 mola alkoholu pozostaje niezwiązana.

Jeżeli jednak zależy Ci na możliwie jak największym wykorzystaniu jednego ze składników, wówczas drugiego musisz użyć w ilości podwójnej.

Teoria teorią, a my to omówimy teraz na konkretnym przykładzie. Masz niewielką ilość alkoholu allilowego i pragniesz otrzymać z niego ester mrówkowy. Skoro użyjesz surowca w ilości mol na mol, to 1/3 mola 30% alkoholu pozostanie nieprzereagowana. Trzeba więc zwiększyć dwukrotnie ilość użytego kwasu, a wówczas alkoholu pozostanie nie 33, ale 15%. Analogicznie, zwiększając ilości alkoholu, możesz znacznie podnieść stopień wykorzystania użytego kwasu.

I na tym kończy się porcja wiadomości o mechanizmie estryfikacji. Teraz już zajmiemy się pracami doświadczalnymi. A więc proponuję Ci wykonanie paru mile pachnących estrów alkoholu etylowego. W poszczególnych syntezach zmieniać się będą tylko stosowane kwasy.

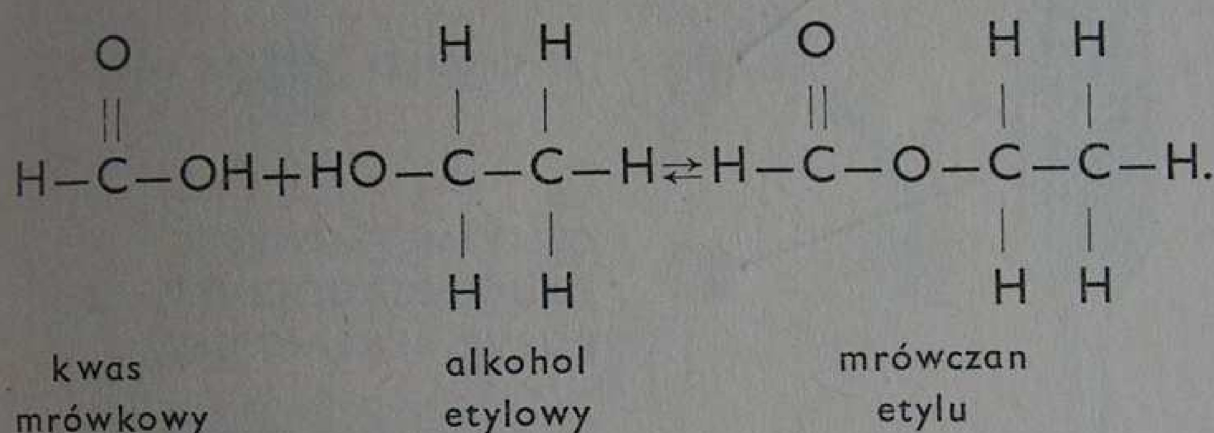
Mrówczan etylu

Krótko mówiąc — surowcami są:

alkohol etylowy	23 g,
kwas mrówkowy, stężony	27 g.

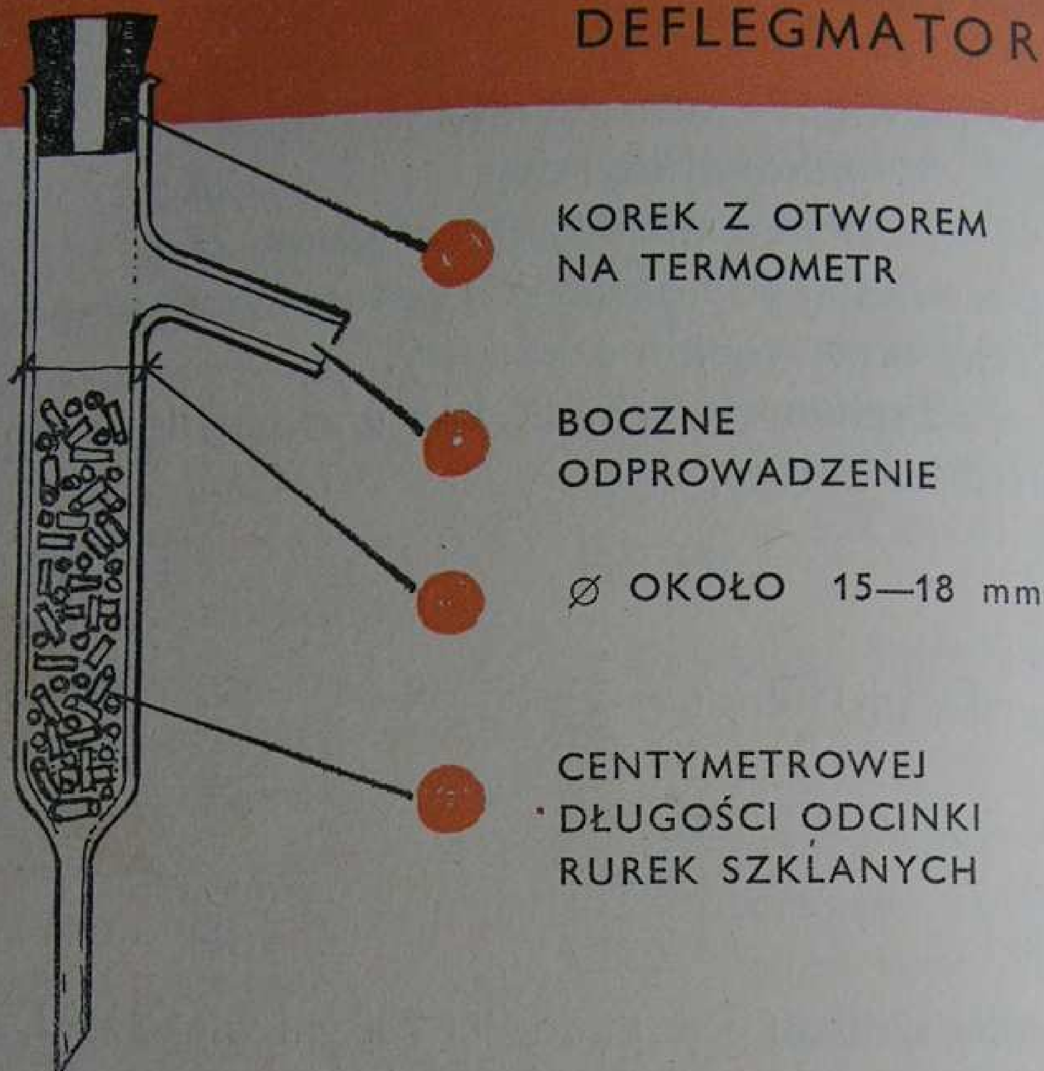
Ponadto środkami pomocniczymi będą: chlorek wapniowy krystaliczny oraz węglan potasowy.

Zacznij od schematu reakcji, którą za chwilę sam przeprowadzisz w kolbce.



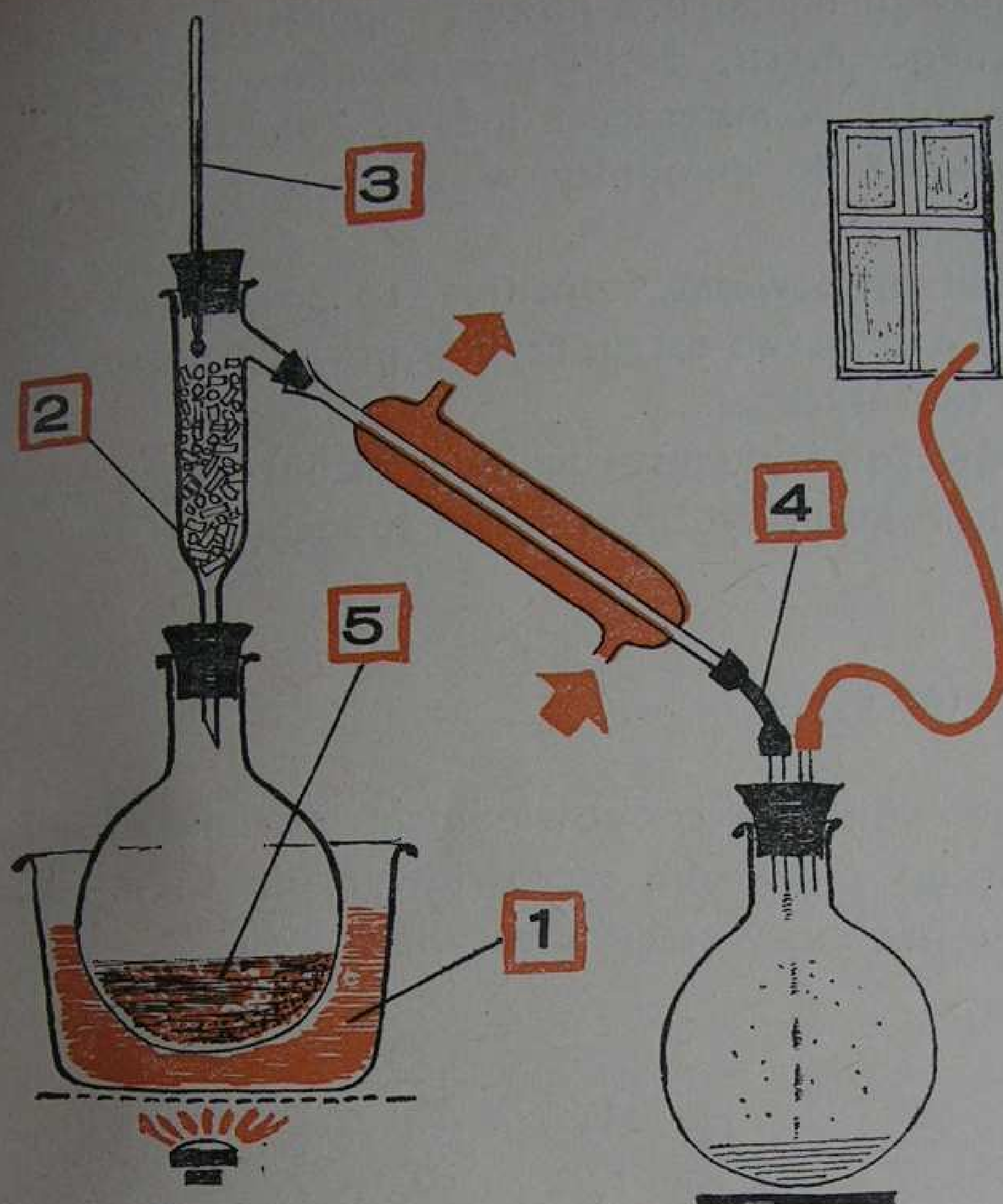
Do kolby kulistej o pojemności 200 ml wlej 29 ml, czyli 23 g alkoholu etylowego i 27 g 85% kwasu mrówkowego oraz wsyp 5 g krystalicznego chlorku wapniowego, $CaCl_2 \cdot 6H_2O$. Kolbę zamknij korkiem, w którym osadzony jest deflegmator*) z termometrem; rurkę odlotową deflegmatora połącz z chłodnicą wodną tak jak na rysunku. Jako odbieralnik stosować będziesz kolbę destylacyjną o pojemności 200 ml; szyjkę tej kolby połącz z chłodnicą za pomocą szczelnego korka. Boczną zaś rurkę kolby połącz wężem do odprowadzania par estru.

*) Deflegmator jest to szklana nasadka w kształcie kolumny, którą nakładamy na kolbkę podczas destylacji. Ułatwia ona znacznie rozdzielanie i oczyszczanie związków przez destylację.



Mieszaninę w kolbie kulistej ogrzewaj powoli na łaźni wodnej tak, aby ciecz w ciągu 20—30 minut doprowadzić do wrzenia. Podczas destylacji temperatura łaźni wodnej nie powinna przekroczyć 60—65°. Destylacja estru trwa około 30 minut.

W odbieralniku zbierze Ci się około 35 g surowego mrówczanu etylu, który musisz oczyścić przez powtórną destylację. W celu uwolnienia estru od drobnych ilości kwasu mrówkowego i wody, do kolby wsyp 5 g bezwodnego węglanu potasowego, K_2CO_3.



1 ŁAŹNIA WODNA

2 DEFLEGMATOR

3 TERMOMETR 53—55°C

4 SZCZELNE POŁĄCZENIE

5 23 g ALKOHOLU ETYLOWEGO + + 27g—85% KWASU MRÓWKOWEGO

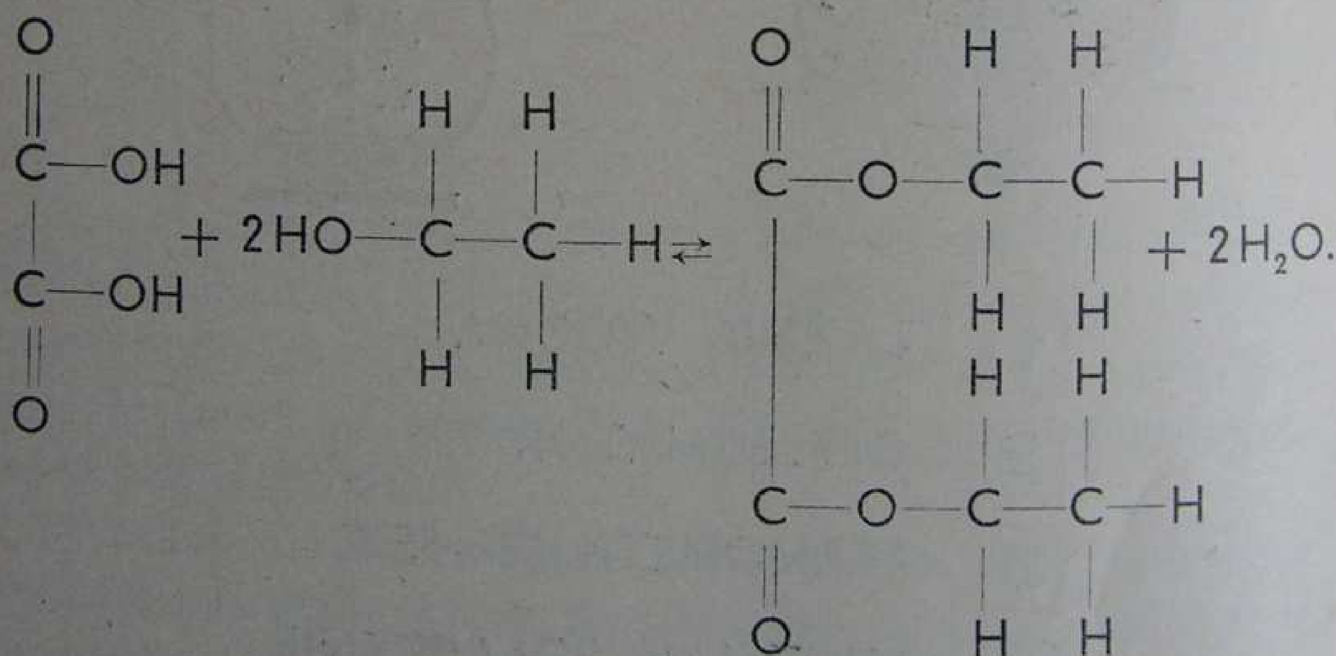
Z uwagi na bardzo niską temperaturę wrzenia oczyszczanego estru, 54,1°C, odbieralnik musisz chłodzić z zewnątrz w miseczce z lodem. Zbieraj frakcję, która przechodzi do chłodnicy w zakresie temperatur 52—54°C.

Jeżeli pracowałeś starannie, to powinieneś otrzymać ok. 30 g czystego estru, czyli w przybliżeniu 80% wydajności teoretycznej.

Mrówczan etylu jest ruchliwą, bezbarwną cieczą, o bardzo charakterystycznym miłym zapachu.

Szczawian etylu

Ogrzewanie w odpowiednich warunkach alkoholu etylowego z kwasem szczawiowym da Ci w rezultacie pięknie pachnący ester, szczawian etylu



Jak widzisz ze wzoru, obecnie mieć będziesz do czynienia z kwasem dwukarboksylowym, dlatego też na jedną cząsteczkę kwasu szczawiowego musisz użyć 2 cząsteczki alkoholu.

A oto lista surowców:

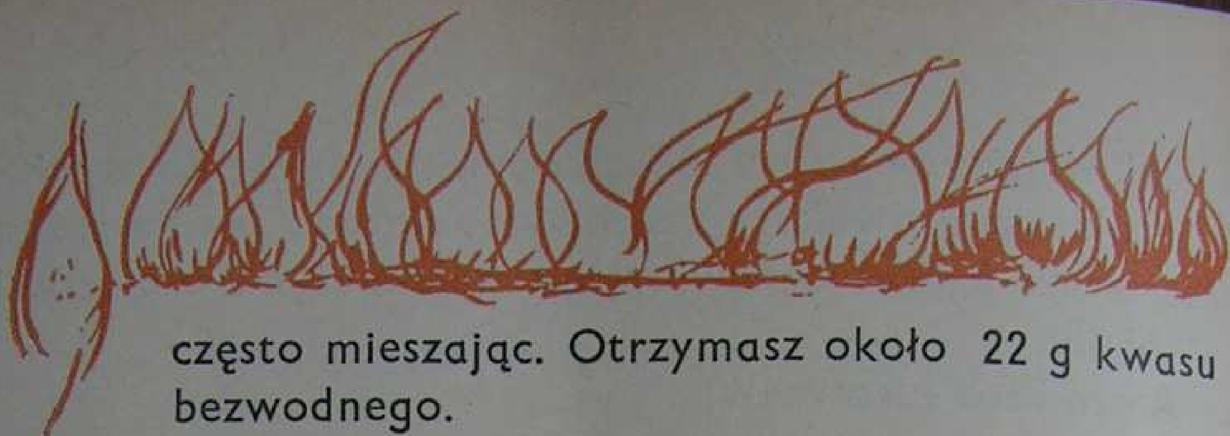
kwas szczawiowy, $C_2H_2O_4$	31 g,
alkohol etylowy, C_2H_5OH	50 ml,
benzen, C_6H_6	60 ml.

Kwas szczawiowy jest kwasem mocnym, dlatego estryfikacja zachodzi dość szybko i dodatek kwasu mineralnego jest niepotrzebny. Aby zwiększyć wydajność estru, oddestylowuje się wodę z benzenem.

Benzen z alkoholem i wodą tworzy trójskładnikową mieszaninę tzw. mieszaninę azeotropową o temperaturze wrzenia 64,8°C, która oddestylowuje jako pierwsza frakcja, ponieważ pozostałe ciecze mają wyższe temperatury wrzenia. Pary mieszaniny po skropleniu w chłodnicy spływają do odbieralnika, w którym wodny roztwór alkoholu samorzutnie oddziela się od benzenu. Benzen zawraca się (wlewa) do kolby, zaś mieszaninę poreakcyjną rozdzielimy przez destylację.

Pracę musisz zacząć od otrzymania kwasu szczawiowego bezwodnego. Pisząc wzory reakcji założyliśmy bowiem użycie kwasu bezwodnego, natomiast w praktyce spotykamy zawsze produkt zawierający wodę krystalizacyjną i to w ilości po dwie cząsteczki H_2O na 1 cząsteczkę kwasu szczawiowego.

W celu otrzymania bezwodnego kwasu szczawiowego 31 g produktu handlowego wsyp do parowniczki, którą następnie ogrzewaj przez około godzinę na łaźni wodnej

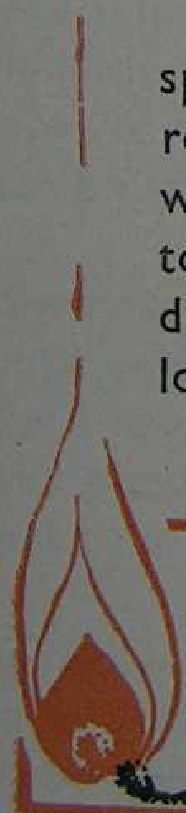


często mieszając. Otrzymasz około 22 g kwasu bezwodnego.

Wysuszony kwas szczawiowy wsyp do kolbki destylacyjnej 200 ml, po czym wlej 50 ml alkoholu etylowego, 60 ml benzenu i wrzuć parę małych kawałeczków porcelany. W korku osadź termometr, zaś boczne odprowadzenie kolbki połącz z chłodnicą wodną.

Kolbę musisz umieścić w łaźni olejowej i utrzymywać jej temperaturę w granicach 125—130°C. Zawartość kolbki powinna wrzeć łagodnie, przy czym do chłodnicy uchodzą pary trójskładnikowej mieszaniny: wody, alkoholu i benzenu.

Mieszanina ta po skropleniu się w chłodnicy spływa do odbieralnika, w którym następuje rozdział. Oto wodnoalkoholowy roztwór opada w dół, zaś w górze zbiera się benzen. Zawartość odbieralnika przelej do rozdzielacza, spuść dolną wodnoalkoholową warstwę, zaś oddzielony benzen wlej do kolbki reakcyjnej.



PARY ALKOHOLU i BENZENU
SĄ ŁATWO PALNE

Proces estryfikacji trwa ok. 2 godzin, przez ten więc czas musisz okresowo wlewać oddzielony benzen do kolbki porcjami po 20—30 ml.

Uwaga: Zarówno pary alkoholu, jak też i benzenu są łatwo palne, należy więc zachować jak najdalej idące środki ostrożności. A więc żadnego otwartego płomienia. Łaźnię olejową wolno ogrzewać **tylko na krytej kuchence.**

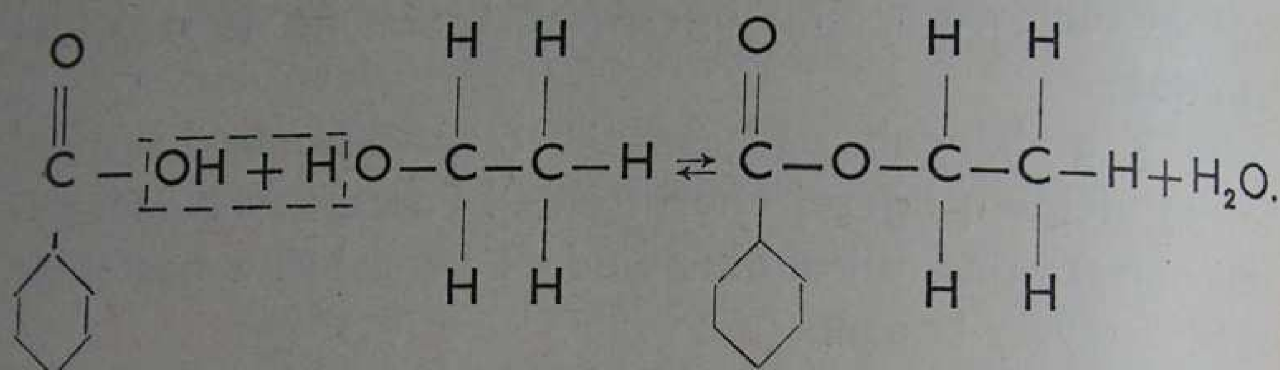
Po 2 godzinach ogrzewania i zawracania benzenu łaźnię olejową ogrzej energiczniej. Początkowo oddestyluje mieszanina alkoholu, wody i benzenu, a następnie zaś już czysty benzen.

Gdy skończy się już oddestylowywanie benzenu, kolbkę wyjmij z łaźni olejowej, lekko ostudź, po czym wytrzyj bardzo starannie kolbkę ligniną. Zupełnie czystą i suchą kolbkę wraz z zawartością postaw na siatce azbestowej. W korku osadź termometr, a boczne odprowadzenie połącz z tzw. chłodnicą powietrzną, czyli zwykłym 80 cm kawałkiem rurki szklanej. Rozpocznij ogrzewanie zawartości kolbki, przy czym zbieraj jedynie frakcję destylującą w granicach temp. 184—186°C.

Jeśli wszystko wykonałeś starannie i prawidłowo, to w odbieralniku zgromadzi się ok. 25 g bezbarwnej, bardzo ładnie pachnącej cieczy o temp. wrzenia 185°C.

Benzoesan etylu

Do Twojej kolekcji estrów przybędzie zaraz jeszcze jeden, tym razem jednak pochodzący od kwasu aromatycznego. Będzie to mianowicie produkt estryfikacji kwasu benzoesowego alkoholem etylowym.



Tym razem, z uwagi na trudności w zdobyciu większych ilości kwasu benzoesowego, syntezę estru przeprowadzimy na skalę półmikro.

W krótkiej probówce, zaopatrzonej w Twojej roboty chłodniczkę kulkową, ogrzewaj przez 15 minut małym płomykiem 0,6 g kwasu benzoesowego, 1,5 ml alkoholu etylowego i 3—4 krople stężonego kwasu siarkowego. Nie zużyty w reakcji alkohol oddestyluj z wrzącej łaźni wodnej. Mieszaninę poreakcyjną przenieś do rozdzielacza, a probówkę przepłucz małą ilością wody (2—3 ml). Teraz do rozdzielacza dodaj 0,5 g stałego węglanu sodowego w celu zobojętnienia kwasu siarkowego, następnie 2—3 ml eteru lub benzenu i wytrząsaj. Dolną wodną warstwę odrzuć, zaś górną warstwę benzenową lub estrową osusz kilku granulkami chlorku wapniowego i przelej do kolbki destylacyjnej. Po odpędzeniu rozpuszczalnika, w temp. 212°C, destyluj ester.

Benzoesan etylu jest bezbarwną, oleistą cieczą o temp. wrzenia 212°C, odznaczającą się charakterystycznym, bardzo miłym zapachem.

Coś dla analityków

Na zakończenie podam Ci prostą metodę wykrywania estrów kwasów karboksylowych.

Oto potrzebne odczynniki:

1) nasycony alkoholowy roztwór chlorowodorku hydroksylaminy,
2) nasycony alkoholowy roztwór KOH,
3) 1% wodny roztwór $FeCl_3$,
4) 5% HCl.

Naszym królikiem doświadczalnym będzie rozpuszczalnik do lakierów nitro.

2—3 krople eterowego roztworu rozpuszczalnika zadaj w porcelanowym tygielku 2 kroplami chlorowodorku hydroksylaminy i 2 kroplami alkoholowego roztworu KOH. Tygielek ogrzewaj małym płomykiem aż do zapienienia się zawartości tygielka. Wówczas dodaj 4—5 kropli 5% HCl, po czym 2 krople $FeCl_3$. Po chwili całość stanie się **fioletowa.** Właśnie ta barwa sygnalizuje, że w badanej próbce znajdował się ester.



6. O UTLENIANIU I TZW. SUCHYM SPIRYTUSIE

Czy pamiętasz, jaki to produkt otrzymaliśmy utleniając alkohol pierwszorzędowy?

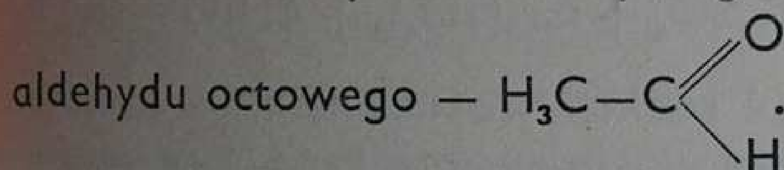
Skoro nie jesteś zupełnie pewien odpowiedzi, to zajrzyj lepiej do rozdziału 4, a upewnisz się, iż powstaje wtedy aldehyd.

To właśnie reakcja utleniania alkoholi do aldehydów służyła Ci przecież do ustalania rzędowości badanego alkoholu.

Teraz jednak nadszedł czas, aby zająć się metodą otrzymywania aldehydu, jak też i samym produktem syntezy. A więc uwaga — rozpoczynamy trójczłonowy cykl ciekawej syntezy. Surowcem wyjściowym będzie alkohol etylowy, zaś produktem ostatecznym bieluteńki proszek, zwany w języku potocznym suchym spirytusem, stanowiący cenne paliwo w turystyce. Jednak uprzedzam i przypominam, że do mety, czyli suchego spirytusu masz szansę dojść tylko wówczas, gdy prawidłowo wykonasz wszystkie trzy etapy syntezy.

Etap pierwszy — utlenianie

Pierwsze Twoje zadanie polega teraz na otrzymaniu aldehydu octowego — H_3C-CHO.



Zgodnie z tym co mówiliśmy poprzednio, jedną z ogólnych metod otrzymywania aldehydów jest utlenianie alkoholi pierwszorzędowych. W Twoim konkretnym przypadku, musisz utlenić alkohol etylowy.

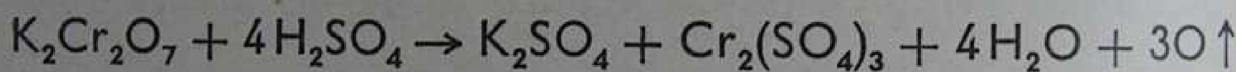
Spośród różnych środków stosowanych do utleniania związków organicznych, w obecnej sytuacji najodpowiedniejszy będzie kwas chromowy. Ponieważ reakcja ta ma wielkie znaczenie, warto więc parę słów poświęcić jej uczestnikom, jak też i samemu mechanizmowi utleniania.

Sam kwas chromowy otrzymasz przez rozpuszczanie w wodzie trójtlenku chromu, CrO_3 (bezwodnika kwasu chromowego) lub przez dodanie kwasu siarkowego do

roztworu dwuchromianu potasu lub sodu, $K_2Cr_2O_7$ lub $Na_2Cr_2O_7$ (tzw. mieszanina chromowa).

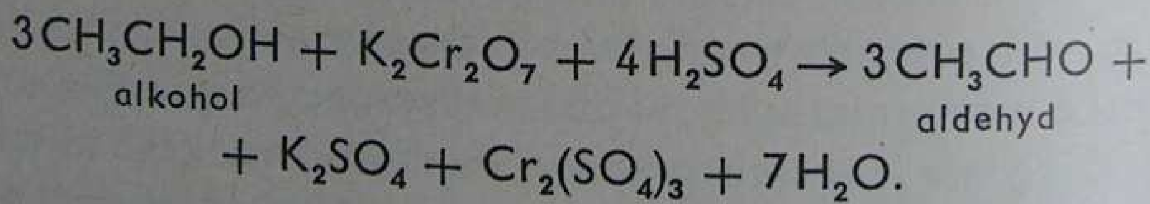
Reakcję utleniania dwuchromianem prowadzi się zwykle w ten sposób, że utleniany związek zostaje zmieszany z kwasem siarkowym i do takiej mieszaniny wkrapla się roztwór dwuchromianu lub dawkuje się rozdrobniony dwuchromian. Inny sposób polega na stopniowym wkraplaniu kwasu siarkowego do mieszaniny związku utlenianego i roztworu dwuchromianu w wodzie. Obydwa sposoby pozwalają na regulowanie tempa reakcji i w zwiąku z tym na utrzymanie odpowiedniej temperatury, co wpływa korzystnie na wydajność reakcji.

W reakcji utleniania gramocząsteczka dwuchromianu dostarcza 3 gramoatomy tlenu.



$$K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \rightarrow K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 4H_2O + 3O\uparrow$$

Z uwagi na szybkość reakcji, do utlenienia alkoholu etylowego użyjesz kwasu chromowego, który otrzymasz przez działanie kwasem siarkowym na dwuchromian potasu. Sumaryczna reakcja utleniania alkoholu etylowego przebiega wg równania:



$$\underset{\text{alkohol}}{3CH_3CH_2OH} + K_2Cr_2O_7 + 4H_2SO_4 \rightarrow \underset{\text{aldehyd}}{3CH_3CHO} + K_2SO_4 + Cr_2(SO_4)_3 + 7H_2O.$$

Zanim przystąpię do właściwego już opisu syntezy aldehydu octowego, muszę Cię jeszcze lojalnie ostrzec, że należy się liczyć z pewnymi trudnościami natury technicznej. Mianowicie, z uwagi na bardzo niską temperaturę

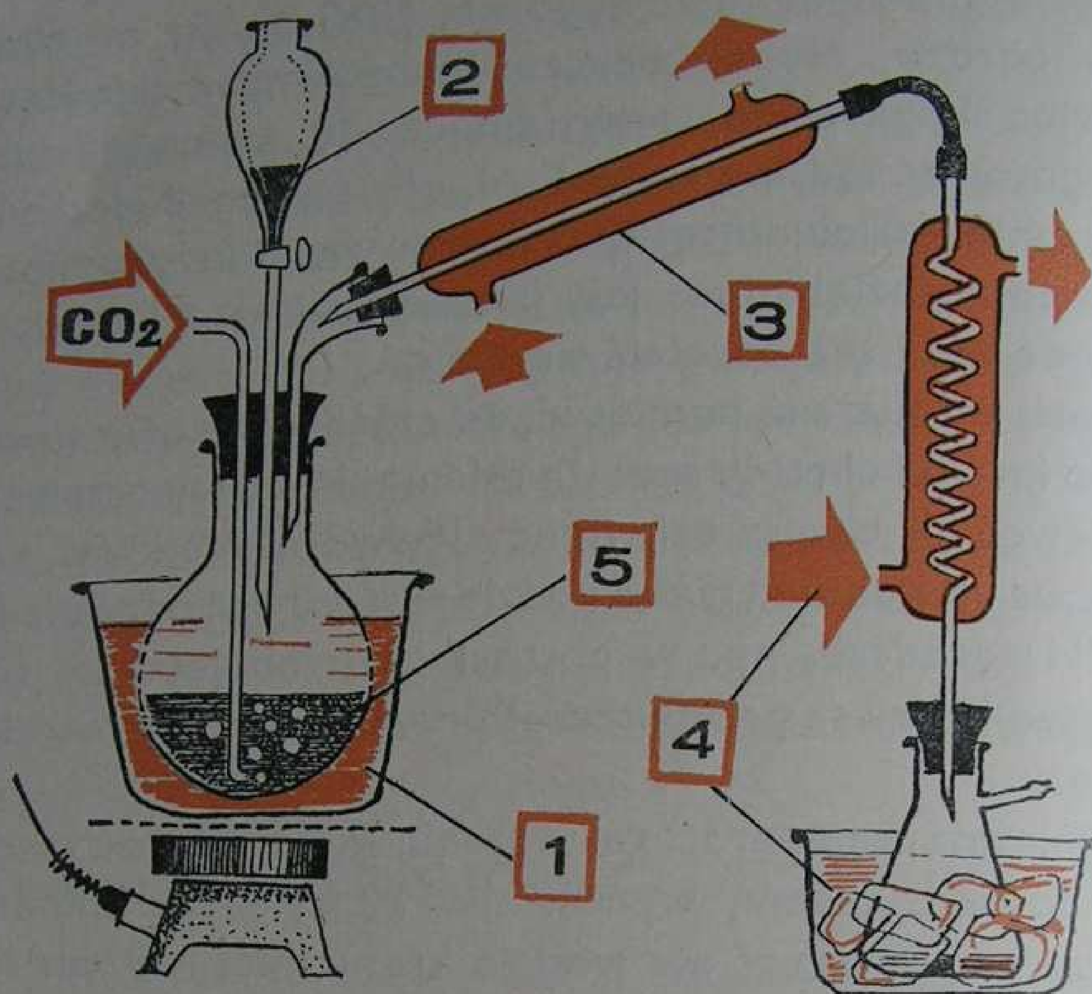
wrzenia aldehydu octowego ok. 20°C, musisz pracować przy bardzo, ale to bardzo intensywnym chłodzeniu. Mówiąc konkretnie, przystępując do syntezy, musisz przygotować lód lub śnieg i sól, aby wykonać niezbędną mieszaninę oziębiającą. Ostrzegam więc i przypominam: mieszanina oziębiająca jest konieczna i nic tu zracjonalizować bądź też uprościć się nie da.

Dalej musisz też pamiętać, że aldehyd octowy stosunkowo łatwo i chętnie sam się utlenia do kwasu octowego. Ponieważ Ty chcesz otrzymać aldehyd, a nie kwas, więc podczas utleniania trzeba będzie zastosować odpowiednie środki zaradcze, np. w postaci gazu obojętnego, CO_2. Gaz ten będziesz przepuszczał przez aparaturę w trakcie syntezy.

Ponieważ temperatura wrzenia aldehydu octowego, jak powiedzieliśmy, wynosi ok. 20°C, przez chłodnicę trzeba przepuszczać nie wodę z kranu, lecz roztwór mieszaniny oziębiającej, a odbieralnik należy również chłodzić z zewnątrz taką samą mieszaniną.

Aparaturę, w której dokonasz syntezy aldehydu octowego, widzisz na s. 108.

Kolbę kulistą o pojemności 500 ml zamkniętą korkiem z trzema otworami, ustaw na łaźni wodnej. Przez jeden otwór w korku przeprowadź rurkę średnicy 5 mm, dochodzącą prawie do dna kolby. Rurka ta będzie służyć do wprowadzenia dwutlenku węgla. W otworze drugim (środkowym) umieść wkraplacz z długą rurką służącą do dozowania mieszanki utleniającej. W trzecim wreszcie otworze umieść przedłużacz połączony z wylotem chłodnicy wodnej.



1 ŁAŹNIA WODNA

2 MIESZANINA UTLENIAJĄCA

3 CHŁODNICA WODNA

4 MIESZANINA OZIĘBIAJĄCA (WODA Z LODEM)

5 30 ml ALKOHOLU ETYLOWEGO + ROZTWÓR 10 ml STĘŻONEGO KWASU SIARKOWEGO W 20 ml WODY

Z kolei wylot chłodnicy wodnej połącz krótką zgiętą rurką z wlotem pionowo ustawionej drugiej chłodnicy (najlepiej spiralnej). Wylot tej drugiej pionowej chłodnicy wprowadzony jest poprzez korek do odbieralnika chłodzonego w mieszaninie oziębiającej. Jako odbieralnik używać możesz probówkę z tubusem bocznym lub małą kolbę ssawkową o pojemności 50 ml.

Do kolby poprzez wkraplacz wlej 30 ml alkoholu etylowego i roztwór 10 ml stężonego kwasu siarkowego w 20 ml wody. Następnie do wkraplacza wlej mieszaninę utleniającą, którą wcześniej otrzymałeś przez rozpuszczenie 48 g dwuchromianu potasu lub sodu w 100 ml gorącej wody i następnie, ostrożne (wzrost temperatury) dodanie 25 ml stężonego kwasu siarkowego.

Rurkę doprowadzającą dwutlenek węgla połącz z wytwornicą tego gazu i wprowadź go łagodnym strumieniem do kolby. (Przypominam, że gaz ten najłatwiej jest wywiązać działając rozcieńczonym kwasem solnym na węglan wapniowy, $CaCO_3$.)

Przez poziomą chłodnicę wodną przepuszczaj strumień zimnej wody z kranu, natomiast dolną rurkę chłodnicy spiralnej za pomocą rurki gumowej połącz z lejkiem, do którego wlejesz wodę z mieszaniny oziębiającej.

Po zmontowaniu całości i puszczeniu powolnego strumienia CO_2, ciecz w kolbie ogrzewaj prawie do wrzenia i rozpocznij powoli, po kropli, dodawanie mieszaniny utleniającej. Utlenianie alkoholu etylowego jest reakcją egzotermiczną, dlatego też mieszaninę trzeba wkraplać w takim tempie, aby utrzymać ciecz w kolbie w stanie łagodnego wrzenia.

Po wkropleniu już całej mieszaniny utleniającej, ciecz ogrzewaj jeszcze przez 10 minut.

Podczas reakcji utleniania, pary aldehydu octowego i alkoholu etylowego ulegają oziębieniu w chłodnicy wodnej, przy czym większość alkoholu wrzącego w temp. 76°C skrapla się i spływa z powrotem do kolby. Natomiast pary aldehydu octowego, jako bardziej lotne, przechodzą do chłodnicy spiralnej i dopiero tu po silnym ochłodzeniu zostają skroplone.

Jak już była mowa, produkt zbierasz w odbieralniku chłodzonym z zewnątrz mieszaniną oziębiającą, sporządzoną z lodu lub śniegu i soli kuchennej.

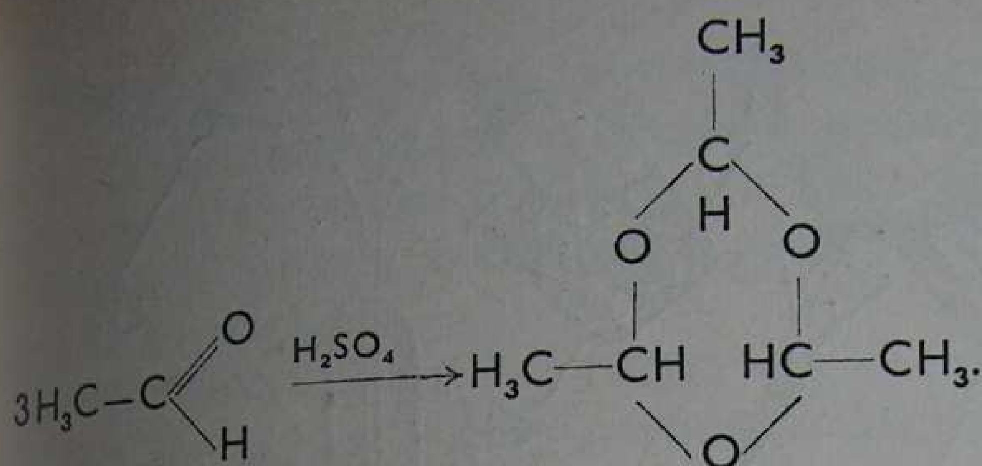
W wyniku reakcji utleniania otrzymasz ok. 16 g surowego aldehydu octowego, który możesz oczyścić przez powtórną destylację.

Etap drugi — zabezpieczanie

Jeśli nie chcesz zmarnować całego dotychczasowego, a przecież tak owocnego wysiłku, musisz czym prędzej wykonać etap drugi. Chodzi mianowicie o zabezpieczenie Twego produktu syntezy przed zwykłym wyparowaniem. Nie jest bowiem sprawą prostą przechowywanie cieczy o temperaturze wrzenia ok. 20°C.

Radykalnym sposobem „uspokojenia" lotnego aldehydu octowego jest powiązanie jego cząsteczek w trójczłonowe zespoły.

A więc w odpowiednich warunkach 3 pojedyncze cząsteczki aldehydu octowego łączą się w pierścieniowy polimer zwany paraldehydem:

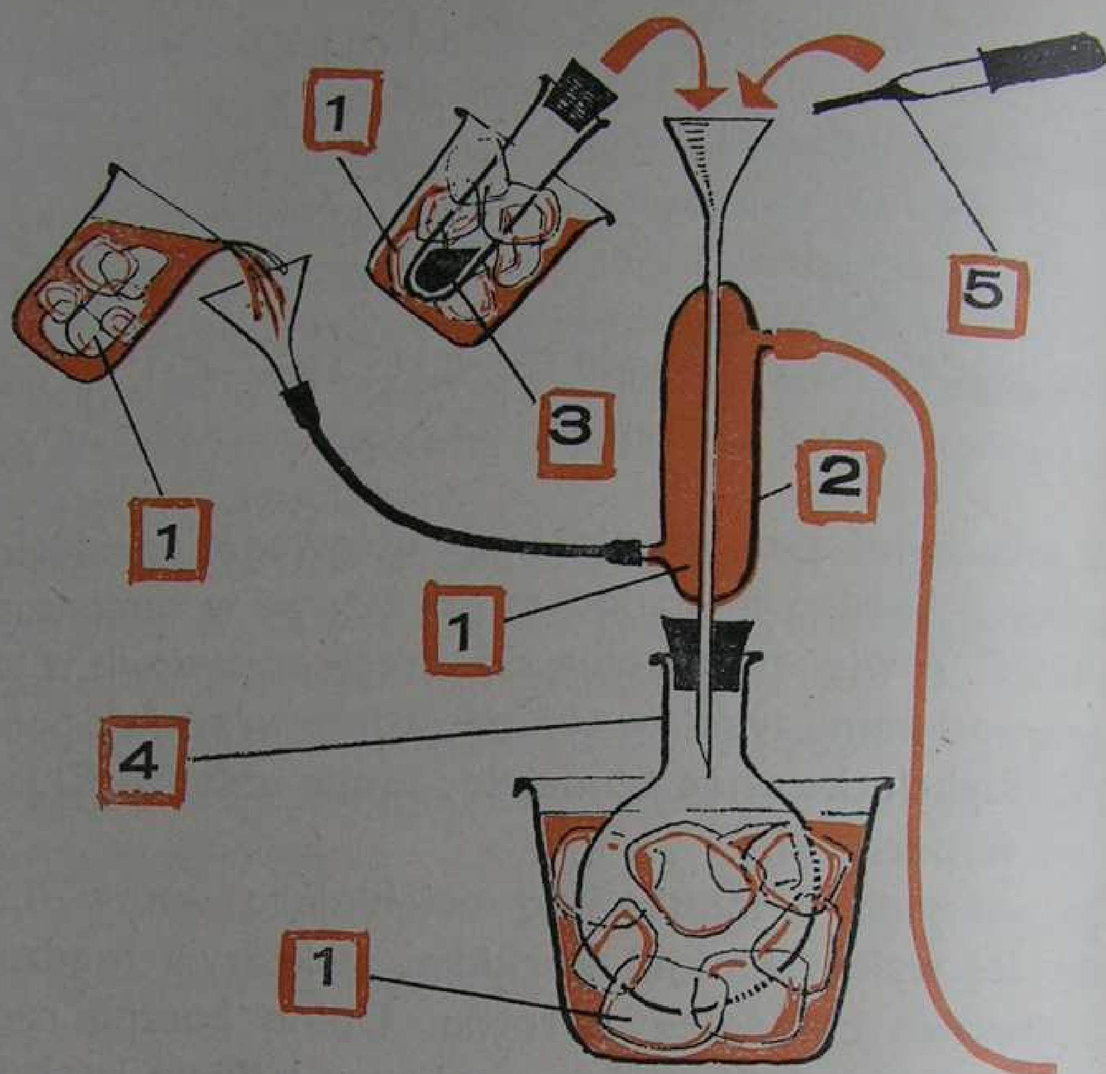


W przeciwieństwie do aldehydu octowego, paraldehyd jest cieczą bardzo mało lotną, gdyż wrze w temperaturze 124°C. A więc połączenie się trzech cząsteczek w jedną przynosi nam „zysk'' w temperaturze wrzenia o ponad 100°C. Szybciutko więc do dzieła, zanim aldehyd Ci jeszcze nie wyparował.

Do naczynia z mieszaniną oziębiającą wstaw 0,5 l kolbę. Jej wylot zamknij korkiem, w którym osadzona jest pionowo chłodnica zwrotna. Dolną boczną rurkę płaszcza tej chłodnicy połącz wężem z lejkiem i tak jak poprzednio, płaszcz chłodnicy napełnij wodą z mieszaniny oziębiającej.

Po około 10—15 minutach, gdy cała Twoja aparatura odpowiednio się już oziębi, górą, przez chłodnicę zwrotną wlej do kolby całą posiadaną ilość aldehydu octowego. Jak łatwo się domyśleć, poprzednie oziębienie aparatury miało na celu zapobieżenie stratom tak przecież lotnego związku.

Teraz nadchodzi moment kulminacyjny. — Przez chłodnicę zwrotną wkropl do kolby 3, ale dosłownie 3 krople stężonego H_2SO_4.



1 MIESZANINA OZIĘBIAJĄCA

2 CHŁODNICA ZWROTNA

3 ALDEHYD OCTOWY

4 KOLBA 500 ml

5 STĘŻONY H_2SO_4 — ALE TYLKO TRZY KROPLE

Zachodząca pod wpływem kwasu siarkowego polimeryzacja jest procesem egzotermicznym, więc całość cieczy pocznie w kolbie wrzeć. Gdy burzliwa faza reakcji się już zakończy, produkt z kolby przelej do rozdzielacza i przemyj go wodą.

Otrzymany paraldehyd jest bezbarwną cieczą o charakterystycznym zapachu. Nie rozpuszcza się on w wodzie, ale za to bardzo dobrze w alkoholu i eterze.

Po przemyciu wodą i rozdzieleniu, paraldehyd możesz przelać do buteleczki (oczywiście z odpowiednią etykietką) i spokojnie go w niej przechowywać, gdyż jego temperatura wrzenia wynosi już teraz 124°C.

Etap trzeci — suchy spirytus

W poprzednim etapie przez działanie kwasu siarkowego zamieniłeś bardzo lotny aldehyd octowy, $H_3C{-}CH{=}O$ (H₃C–C(=O)–H),

na wysokowrzącą, a więc nielotną ciecz o nazwie paraldehyd.

Dla nas jednak jest to jeszcze za mało. My chcemy bowiem otrzymać ciało stałe, a chemia organiczna może z łatwością zaspokoić to żądanie, bowiem od wielu już lat znany jest związek o nazwie metaldehyd.

Jest to bezpostaciowe ciało stałe o wyglądzie białego proszku, topiące się w temperaturze 246°C. Jednak znacznie wcześniej, gdyż już w temp. około 122°C metaldehyd sublimuje, czyli przechodzi w stan pary z pominię-

ciem fazy ciekłej. Gdy dodać jeszcze do tego, że pary metaldehydu palą się zupełnie bezwonnym, lecz bardzo gorącym płomieniem, znamy już zalety metaldehydu, dzięki którym nosi on popularną nazwę suchego spirytusu.

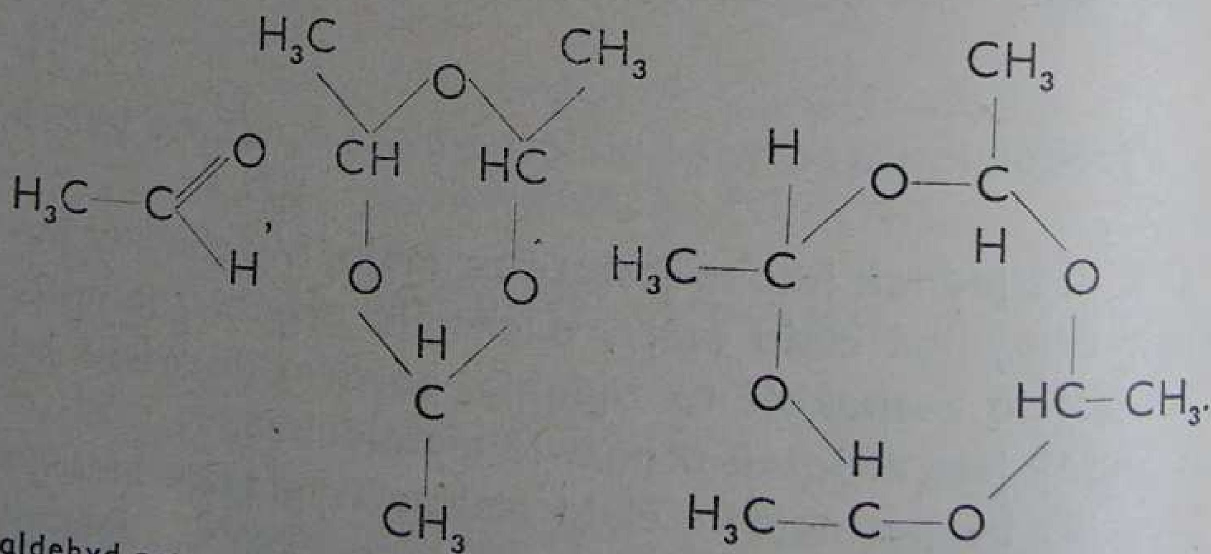
Pozostaje nam jeszcze do wyjaśnienia stosunek pokrewieństwa, zachodzący pomiędzy aldehydem octowym, paraldehydem i metaldehydem.

No cóż, najprościej będzie nazwać ich braćmi, ponieważ wiąże je wspólna krew — jednakowy skład chemiczny.

Braci, jak wiadomo, może dzielić niejednokrotnie wielka różnica wieku, co często wiąże się z różnicami usposobienia, zamiłowań, zainteresowań itd.

Najmłodszy, czyli z punktu widzenia chemicznego, najmniejszy z braci, aldehyd octowy, ma budowę zupełnie prostą.

Jego starszy brat, paraldehyd, składa się już z trzech



aldehyd octowy
ciecz o temp.
wrzenia 20°C

paraldehyd
ciecz o temp.
wrzenia 124°C

metaldehyd
ciało stałe
temp. top. 246°C

połączonych w sześcioczłonowy pierścień cząsteczek aldehydu.

Wreszcie senior rodu, metaldehyd, składa się aż z 4 połączonych w ośmioczłonowy pierścień pojedynczych cząsteczek.

Warunki otrzymania metaldehydu:

a) środowisko bezwodne,

b) temperatura poniżej —5°C,

c) katalityczne działanie HCl lub stężonego H_2SO_4.

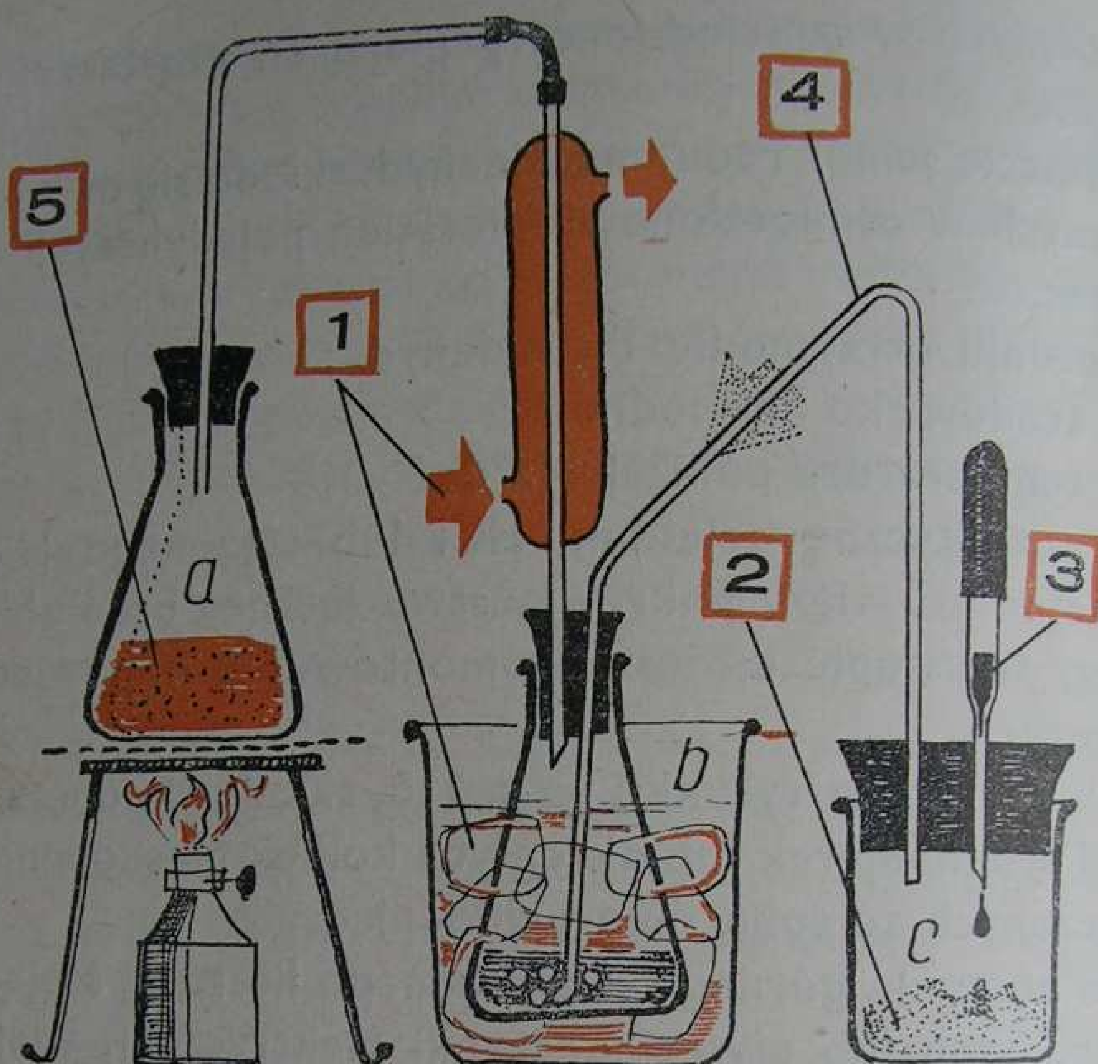
Znając już więzy pokrewieństwa łączące brać aldehydową, przystąpić możesz do montowania odpowiedniej aparatury.

Jak widzisz na rysunku na s. 116, składa się ona z dwu 0,25 l erlenmajerek lub okrągłych kolbek płaskodennych, połączonych ze sobą długą chłodnicą.

Do naczynia górnego, oznaczonego literą **a**, stojącego na trójnogu lub płytce maszynki elektrycznej, wlej posiadany paraldehyd, dodaj 10—15 ml stężonego H_2SO_4, po czym szyjkę zamknij korkiem, przez który przechodzi rurka łącząca naczynie **a** z pionowo ustawioną chłodnicą.

Dolny wylot chłodnicy osadź w korku, zamykającym naczynie dolne **b**. Przez drugi otwór w korku naczynia **b** przechodzi długa cienka rurka szklana, sięgająca prawie dna. Posłuży nam ona do wprowadzenia chlorowodoru HCl. Całe naczynie **b** umieść w garnku napełnionym mieszaniną oziębiającą. Zimnym roztworem, powstałym ze stopienia tej mieszaniny, napełnij płaszcz chłodnicy.

Gdy całość zostanie już zmontowana, odczekaj 10—15 minut, po czym rozpocznij bardzo, ale to bardzo po-



1 MIESZANINA OZIĘBIAJĄCA (WODA Z LODEM)

2 NaCl

3 H_2SO_4

4 RURKA SZKLANA DOPROWADZAJĄCA HCl Z WYTWORNICY

5 PARALDEHYD + 10—15 ml STĘŻONEGO H_2SO_4

wolne ogrzewanie naczynia **a.** Gdy temperatura w jego wnętrzu osiągnie ok. 20°C, zacznie się powolna reakcja depolimeryzacji, czyli rozkładu paraldehydu.

Powstający aldehyd octowy zamienia się natychmiast w parę i opuszcza naczynie. Po oziębieniu i skropleniu w chłodnicy, aldehyd octowy gromadzi się w naczyniu **b.**

Po zebraniu się już 2—3 cm warstewki cieczy, rurką sięgającą dna, do naczynia **b** wprowadź słaby strumień chlorowodoru, HCl (związek ten najłatwiej wywiążesz, działając H_2SO_4 na NaCl).

W środowisku bezwodnym i temperaturze poniżej —5°C wprowadzenie chlorowodoru natychmiast zapoczątkuje reakcję polimeryzacji aldehydu octowego w metaldehyd.

Już dosłownie pierwsze banieczki HCl wywołują zmętnienie cieczy, z której pocznie się wytrącać i opadać na dno biały osad. Jest to nasz metaldehyd, czyli tzw. suchy spirytus, który odsączony i sprasowany w kostki stanowi doskonałe paliwo turystyczne.

Rodzinne właściwości

Zapatrzony w ostateczny cel kolejnych syntez i „przejść'' — w swoje paliwo turystyczne — nie miałeś dosłownie ani czasu, ani głowy do zawarcia bliższego kontaktu z aldehydami. Liczbę mnogą użyłem celowo, gdyż niezależnie od trzech przed chwilą poznanych odmian aldehydu octowego, istnieje ogromna rzesza tego typu związków, zarówno wśród rodziny alifatycznej

jak też i aromatycznej. Zresztą samo pochodzenie aldehydów już mówi wystarczająco za siebie. Pamiętasz przecież, że każdy utleniany ostrożnie alkohol przechodzi w odpowiedni aldehyd.

Charakterystyczną cechą wszystkich aldehydów jest obecność grupy $\mathrm{C}\!<^{\mathrm{O}}_{\mathrm{H}}$, zwanej właśnie aldehydową, której to grupie aldehydy zawdzięczają swoje specyficzne właściwości.

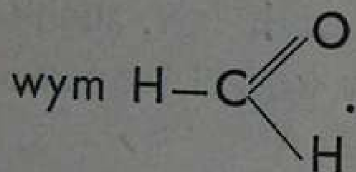
Polegają one między innymi na:

a) zdolności do redukcji soli srebra i miedzi,

b) „ „ utleniania się na odpowiednie kwasy,

c) „ „ polimeryzacji i polikondensacji.

Doświadczenia zaczniemy od przebadania właściwości najprostszego aldehydu zwanego aldehydem mrówkowym



.

Aldehydu tego nie ma potrzeby samemu syntezować, gdyż w sprzedaży znajduje się 20—30% wodny roztwór tego związku, występujący pod nazwą formaliny.

Ataki na sole metali

Do probówki wlej 2 ml formaliny, 1 ml 10% roztworu wodorotlenku sodu, NaOH, po czym dodaj 2 ml 20% wodnego roztworu siarczanu miedziowego, $CuSO_4$. Musisz go dodawać ostrożnie, małymi porcjami, aż do po-

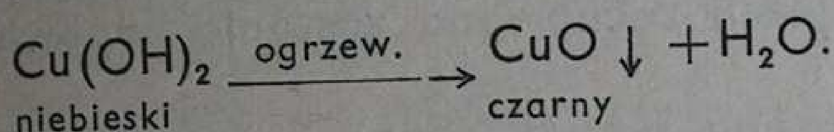
jawienia się niebieskiego osadu. Stanowi go wodorotlenek miedziowy, powstający zgodnie z równaniem



$$CuSO_4 + 2NaOH \rightarrow Cu(OH)_2\downarrow + Na_2SO_4.$$

Probówkę z zawartą w niej mieszaniną wodorotlenku miedziowego i formaliny ogrzewaj teraz do wrzenia i bacznie obserwuj barwę osadu.

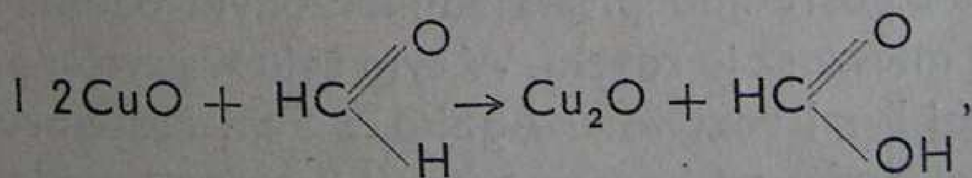
Początkowo jest on niebieski, lecz już po zagotowaniu ciemnieje. Przyczyną tego stanu rzeczy jest przejście wodorotlenku miedziowego w tlenek miedziowy.



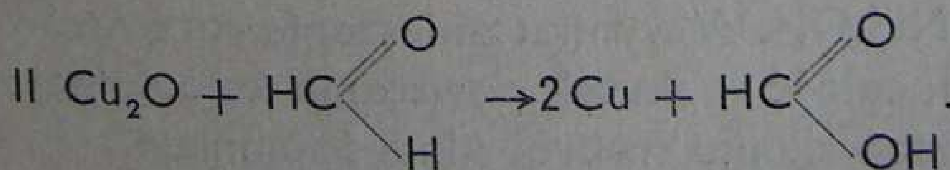
$$\underset{\text{niebieski}}{Cu(OH)_2} \xrightarrow{\text{ogrzew.}} \underset{\text{czarny}}{CuO}\downarrow + H_2O.$$

Ale co to? Dalsze ogrzewanie powoduje nową zmianę barwy osadu z czarnego na żółtoczerwony.

Tym razem jednak odpowiedzialność za zmianę barwy spada na obecny w probówce aldehyd. Po prostu w wytworzonych warunkach środowiska alkalicznego i ogrzewania, aldehyd mrówkowy okazał swe zdolności redukcyjne. Mianowicie, sam utleniając się do kwasu, zredukował tlenek miedziowy do metalicznej miedzi. Reakcja ta przebiega dwustopniowo:



$$\text{I}\quad 2CuO + HC\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix} \rightarrow Cu_2O + HC\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{matrix},$$



$$\text{II}\quad Cu_2O + HC\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix} \rightarrow 2Cu + HC\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{matrix}.$$

Redukcję tlenku miedziowego z równym rezultatem możesz wykonać, używając zamiast formaliny aldehyd octowy, aldehyd propylowy czy masłowy.

Chętnie utleniające się cząsteczki aldehydów redukują nie tylko sole miedzi, ale również i sole srebra.

Reakcję taką zaraz przeprowadzisz sam, ale uprzedzam, że warunkiem uzyskania prawidłowego wyniku, jest zachowanie bardzo dużej czystości. Zapowiadam z góry, że jeżeli doświadczenie z redukcją srebra Ci się nie uda, to żadne reklamacje nie będą przyjmowane, bo reakcja redukcji soli srebra przez aldehydy wychodzi na 100%, jeżeli zachowana zostanie odpowiednia czystość.

Nie żałując więc mydła, sody oraz mieszaniny chromowej, umyj starannie, jak na chemika przystało, parę probówek, po czym przemyj je koniecznie destylowaną wodą. Pamiętaj, zaraz będziesz miał do czynienia z solami srebra, które reagując z zawartym w wodzie wodociągowej chlorem, dadzą od razu osad.

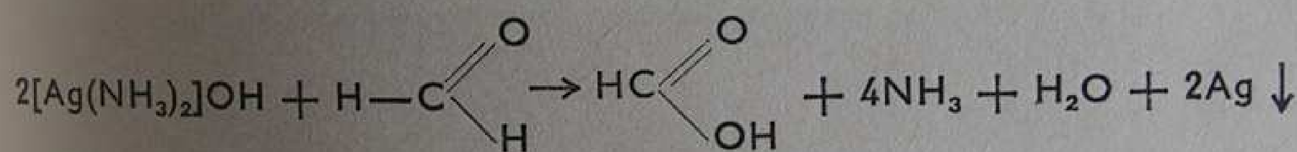
W dwu osobnych (oczywiście też czystych) naczyniach rozpuść: w pierwszym 4 g $AgNO_3$ w 40 ml wody destylowanej, zaś w drugim 4 g NaOH w 40 ml wody destylowanej. Oba roztwory musisz przechowywać osobno i dopiero bezpośrednio przed zamierzonym badaniem aldehydów mieszasz je razem. W tym celu w czystej probówce zmieszaj 5 ml roztworu $AgNO_3$ z 5 ml roztworu NaOH, po czym dodawaj bardzo powoli kroplami wodorotlenek amonu, NH_4OH. W wyniku zmieszania roztworów $AgNO_3$ z NaOH, całość w skutek powstania koloidalnej zawiesiny czarnego tlenku srebra, silnie ściemnieje.

Jednak w miarę dodawania NH_4OH osad ten stopniowo się rozpuszcza, a cały roztwór jaśnieje i staje się klarowny. Tylko pamiętaj, proszę, unikaj nadmiaru NH_4OH, bo doświadczenie się nie uda.

Teraz do probówki, zawierającej Twoją mieszaninę, dodaj 1—2 ml badanego aldehydu, a więc np. formaliny lub aldehydu octowego, po czym probówkę wstaw do zlewki z ciepłą wodą.

Po 10—15 minutach wewnętrzna powierzchnia probówki (o ile została przez Ciebie uprzednio dokładnie umyta), pokryje się piękną, o lustrzanym połysku warstewką metalicznego srebra.

Reakcję zachodzącą w probówce zapisać można tak:



$$2[Ag(NH_3)_2]OH + H{-}C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow H\end{matrix} \rightarrow HC\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{matrix} + 4NH_3 + H_2O + 2Ag\downarrow$$

amoniakalny roztwór tlenku srebra — formalina

O innych jeszcze reakcjach aldehydów, a zwłaszcza formaliny, pomówimy już w następnym rozdziale.



7. W KRĘGU FORMALINY

Najmłodszy członek rodziny aldehydów, formaldehyd, ma tak szerokie i doniosłe zastosowanie, że po namyśle postanowiłem poświęcić mu osobny rozdział.

Polimeryzacja

O tym, że aldehyd octowy może polimeryzować tworząc polimery trój- i czterocząsteczkowe, przekonałeś się już sam doświadczalnie.

Ale aldehyd octowy nie jest tu jakimś wyjątkiem. Ta przedziwna zdolność do łączenia się małych cząsteczek w wielkie zespoły jest cechą charakterystyczną dla całej rodziny aldehydów. Spróbujmy więc teraz dokonać polimeryzacji najdostępniejszego z aldehydów, to jest formaldehydu.

W normalnej temperaturze i pod zwykłym ciśnieniem formaldehyd, czyli aldehyd mrówkowy, otrzymywany zwykle przez utlenianie alkoholu metylowego, jest bezbarwnym gazem o bardzo silnym drażniącym zapachu. Gaz ten rozpuszcza się bardzo dobrze w wodzie. Taki 30—40-procentowy roztwór formaldehydu zwiemy formaliną.

Ale najlepiej zabierzmy się do doświadczeń.

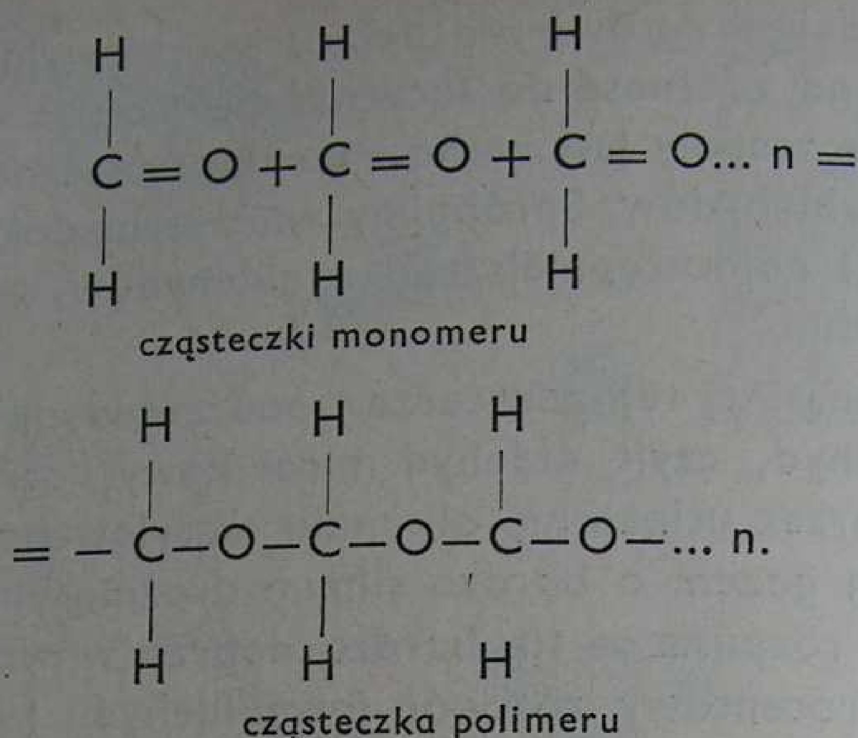
Do małej kolbki, erlenmajerki, wlej 10—15 ml formaliny, wylot zamknij korkiem, przez który przechodzi pionowo ustawiona rurka szklana długości 30—40 cm. Będzie ona spełniała rolę chłodnicy zwrotnej.

Kolbkę wstaw do wody i ogrzewaj przez 10 minut do temp. 65°C, po czym zlewkę wstaw do naczynia z wodą o temperaturze 5—10°C. Już po paru minutach intensywnego chłodzenia zauważysz zmętnienie formaliny. Następnie pocznie się tworzyć biały, kłaczkowaty osad, który powoli opada na dno.

Osad ten odsącz i wysusz.

I w taki to prosty sposób otrzymałeś paraformaldehyd, czyli polimer formaldehydu.

Reakcję łączenia się, czyli polimeryzacji cząsteczek formaldehydu zapisać możemy tak:



cząsteczki monomeru

cząsteczka polimeru

Paraformaldehyd jest to biały bezpostaciowy proszek, nierozpuszczalny w wodzie, alkoholach i eterze. Jego temperatura topnienia wynosi ok. 170°C, ale ogrzany już powyżej 100°C ulega częściowej depolimeryzacji, przy czym wydziela się gryzący gaz, aldehyd mrówkowy.

Urotropina $(CH_2)_6N_4 + 6H_2O$

A teraz proponuję Ci wykonanie syntezy urotropiny, czyli sześciometylenoczteroaminy. Związek ten ma dziś doniosłe znaczenie, że wymienię tu tylko kilka jego ważniejszych zastosowań. W medycynie jest ceniony jako doskonały środek leczniczy, odkażający drogi żółciowe i moczowe, w przemyśle gumowym używana jest urotropina jako przyspieszacz wulkanizacji kauczuku, dalej

w maskach gazowych służy do pochłania fosgenu, jest także używana w przemyśle tworzyw sztucznych.

Aby wykonać syntezę urotropiny, musisz dysponować 40% formaliną oraz 25% wodorotlenkiem amonu. Reakcję musisz przeprowadzić tak, aby temperatura mieszaniny w kolbce nie przekroczyła 12°C. Skoro na skutek dodania za dużej na raz porcji wodorotlenku amonu temperatura mieszaniny dojdzie do 15°C, możesz się już pożegnać ze swoją wymarzoną urotropiną.

A więc nie próbuj nawet oszukiwać sam siebie.

Po dodaniu już całej ilości NH_4OH, zawartość kolbki dokładnie wymieszaj, po czym wylej do parowniczki ustawionej na łaźni wodnej. Teraz roztwór musisz zatężyć przez odparowanie wody. Aby jednak produkt Twojej syntezy nie uległ rozkładowi, musisz często papierkiem lakmusowym kontrolować odczyn roztworu. Musi on być stale alkaliczny. Dlatego też trzeba co jakiś czas dodawać po parę kropli NH_4OH.

Po odparowaniu około połowy ilości wody, na dnie parowniczki zgromadzi się porcyjka białego osadu.

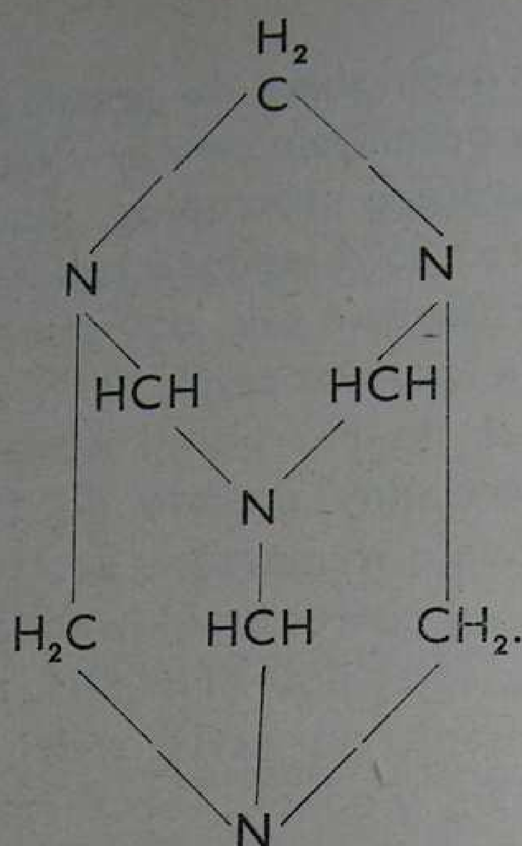
Odsącz go, przemyj bardzo małą ilością zimnej wody, po czym przekrystalizuj z alkoholu etylowego.

W rezultacie tych wszystkich zabiegów otrzymasz bezbarwne i bezwonne kryształy o smaku gorzkim, które ogrzane nie topią się, lecz sublimują. Urotropina, którą masz przed sobą, powstała w myśl ogólnego równania:



$$6HCHO + 4NH_3 \rightarrow (CH_2)_6N_4 + 6H_2O.$$

Strukturalny wzór urotropiny jest niestety bardziej skomplikowany



Fenol + formalina

Z bakelitem zetknąłeś się już w życiu nie raz, uczyłeś się zapewne, iż tworzywo to powstaje w wyniku polikondensacji fenolu z formaliną.

Wątpię natomiast, czy potrafiłbyś mi wyjaśnić różnicę pomiędzy żywicą nowolakową a żywicą rezolową (bo nie da się ukryć, że całą sprawę musimy zacząć od tych właśnie żywic).

Nie chcę Cię wprowadzać w zakłopotanie i czekać na Twoje w tej sprawie wyjaśnienia. Bo chociaż, przypuszczam, że przy jakiejś okazji czytałeś o różnicy pomiędzy tymi żywicami, zrozumiałeś ją i masz o tym jakieś pojęcie, to jednak nie na tyle, aby w tej chwili i to bez większego jąkania się wszystko to przypomnieć.

Spróbujmy więc zrobić to razem.

Katalizatorami łączenia się fenolu z formaliną mogą być albo kwasy, albo wodorotlenki.

Gdy reakcję katalizują kwasy, otrzymujemy tzw. żywicę nowolakową. Ponieważ nadaje się ona doskonale do odlewania w formach, zwą ją też niektórzy fenolową żywicą laną.

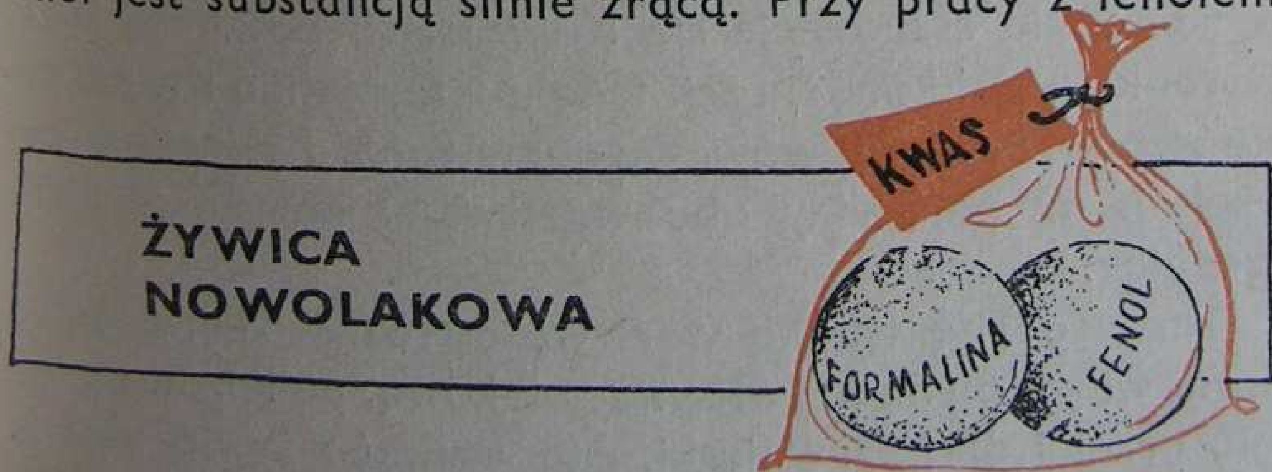
Jeżeli natomiast łączenie się formaliny z fenolem przebiega wobec wodorotlenków, wówczas powstaje żywica rezolowa. Nie nadaje się ona do odlewania, ale za to stanowi podstawowy składnik tzw. tłoczyw fenolowych.

Tłoczywo fenolowe jest sypką mieszaniną żywicy rezolowej, napełniacza, trocin, ścinków papieru czy azbestu, barwników i smaru. Wsypane do formy ściśnięte i ogrzane tłoczywo daje w rezultacie twardy i odporny w niczym nierozpuszczalny bakelit.

W jakich warunkach powstaje żywica lana, a w jakich żywica rezolowa, widzisz na rysunku s. 129.

Żywica lana, nowolakowa

Surowcami do jej otrzymywania będzie formalina oraz fenol. I tu, zaraz na początku bardzo istotna uwaga: fenol jest substancją silnie żrącą. Przy pracy z fenolem

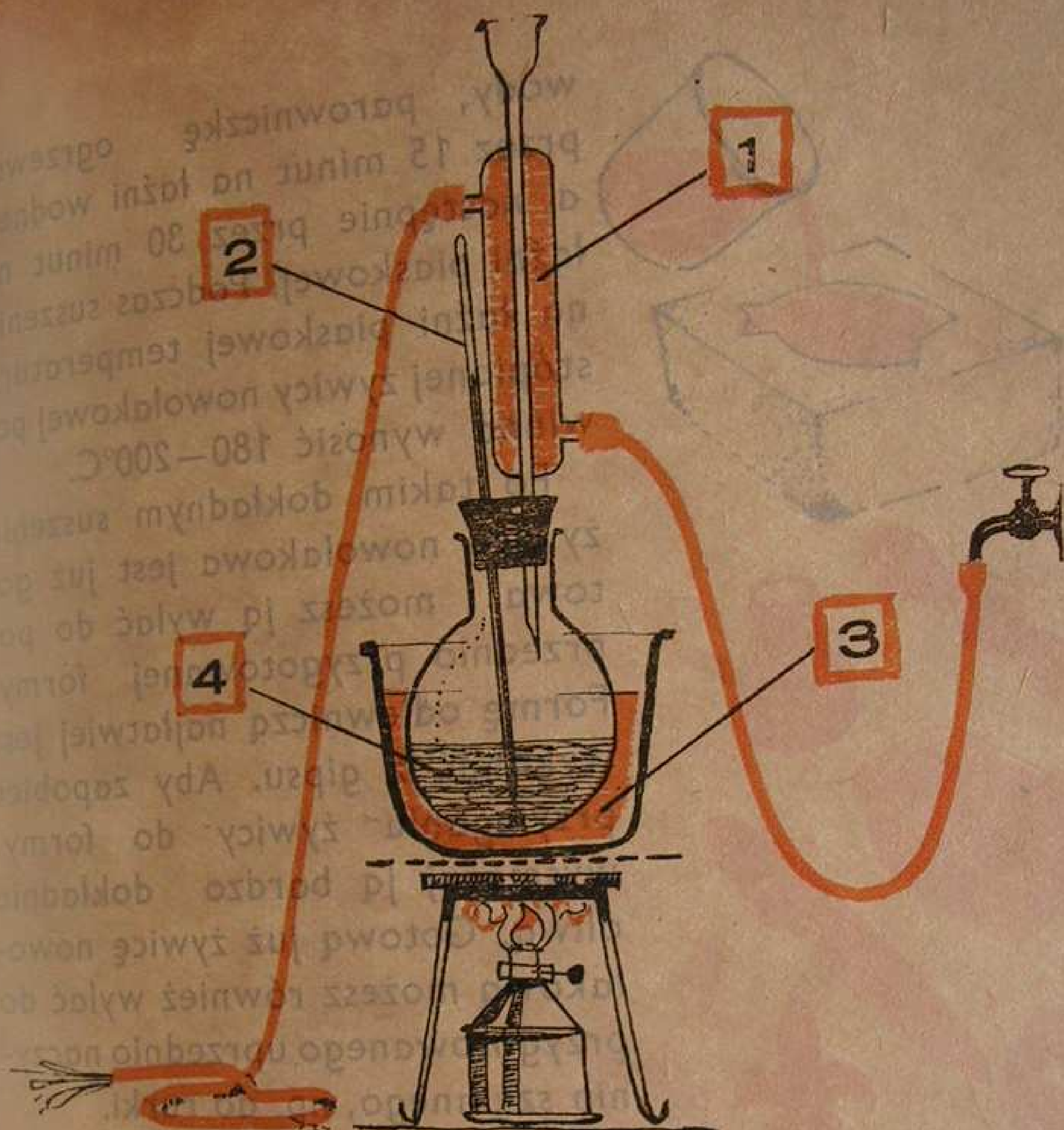


musisz więc zachować jak największą ostrożność. Wszelkie manipulacje z fenolem trzeba przeprowadzać w rękawiczkach gumowych, a oczy zabezpieczyć okularami. W razie kapnięcia fenolu na skórę, miejsce to zmyj natychmiast dokładnie denaturatem, po czym posmaruj tłustym kremem.

Uzbrojony w rękawiczki i okulary, weź 70 ml formaliny i 94 g fenolu oraz 2 g stężonego kwasu solnego. Surowce te wlej do 250 ml kolby szklanej zamkniętej korkiem z dwoma otworami. W jednym otworze osadź chłodnicę zwrotną, w drugim zaś termometr. Kolbę ustaw na wrzącej łaźni wodnej. Po upływie około 30 minut, gdy temperatura mieszaniny w kolbie osiągnie 90—95°C, rozpocznie się burzliwa reakcja polikondensacji. Rozpoznasz ją po tym, iż ciecz w kolbie pocznie wrzeć, a jednocześnie temperatura wzrośnie do 100°C. Wówczas kolbę zdejmiesz z łaźni wodnej, aby przerwać dalsze ogrzewanie.

Raz zapoczątkowana reakcja polikondensacji przebiega dalej sama. Gdy burzliwa faza reakcji w kolbie ustanie, kolbę umieść ponownie na łaźni wodnej i ogrzewaj tak długo, aż jej zawartość początkowo zmętnieje, a następnie całkowicie się rozwarstwi. Będzie to znak, iż reakcja polikondensacji fenolu z formaliną została zakończona. Przerwij wówczas ogrzewanie i cierpliwie poczekaj, aż pomiędzy obu warstwami powstanie ostra granica.

Teraz górną wodną warstwę ostrożnie zlej, a dolną stanowiącą płynną żywicę nowolakową, po lekkim ogrzaniu przelej do parowniczki. Aby usunąć z żywicy resztki



1 CHŁODNICA ZWROTNA

2 TERMOMETR 90—95°C

3 ŁAŹNIA WODNA

4 70 ml FORMALINY + 94 g FENOLU + 2 g STĘŻONEGO KWASU SOLNEGO

wody, parowniczkę ogrzewaj przez 15 minut na łaźni wodnej, a następnie przez 30 minut na łaźni piaskowej. Podczas suszenia na łaźni piaskowej temperatura stopionej żywicy nowolakowej powinna wynosić 180—200°C.



Po takim dokładnym suszeniu żywica nowolakowa jest już gotowa i możesz ją wylać do poprzednio przygotowanej formy. Formę odlewniczą najłatwiej jest wykonać z gipsu. Aby zapobiec przyleganiu żywicy do formy, wysmaruj ją bardzo dokładnie oliwą. Gotową już żywicę nowolakową możesz również wylać do przygotowanego uprzednio naczynia szklanego, np. do rurki.

Żywica nowolakowa powoli stygnąc niewiele się kurczy, możesz z niej więc otrzymać różne cenne dla Ciebie przedmioty, np. kółka, kadłuby statków czy też inne elementy modelarskie. Uprzedzam Cię jednak, że żywica nowolakowa jest dość krucha, a więc nie odlewaj z niej przedmiotów o cienkich ściankach.

Żywica rezolowa

Teraz z kolei polikondensację fenolu z formaliną przeprowadzisz w obecności wodorotlenku.

Do małej kolbki wsyp 10 g fenolu, dodaj 12 ml formaliny i 1,5 ml 15% $NaOH$. Wylot kolbki zamknij korkiem, przez który przechodzi wylot pionowo ustawionej chłodnicy zwrotnej.

Kolbkę wstaw do naczynia z ciepłą wodą i ogrzewaj, ale jednocześnie musisz dokładnie obserwować jej wnętrze. Mianowicie, gdy zauważysz, że zawartość kolbki zmętnieje, wyjmij ją z naczynia z gorącą wodą i poczekaj aż utworzą się wyraźne dwie warstwy.

Gdy to już nastąpi, zlej górną wodną warstwę, zaś dolną, czyli żywicę rezolową wylej na kawałek blachy. Po ostudzeniu, żywicę pokrusz na małe kawałeczki, po czym rozpuść ją na ciepło w możliwie jak najmniejszej ilości alkoholu etylowego. Otrzymasz gęsty roztwór, który może być klejem lub lakierem.

Nasyć parę pasków papieru tym roztworem i pozwól wyparować rozpuszczalnikowi. Następnie paski poskładaj, potnij na małe kawałeczki, ułóż jeden na drugim i już niedługo dowiesz się po co to wszystko robisz.



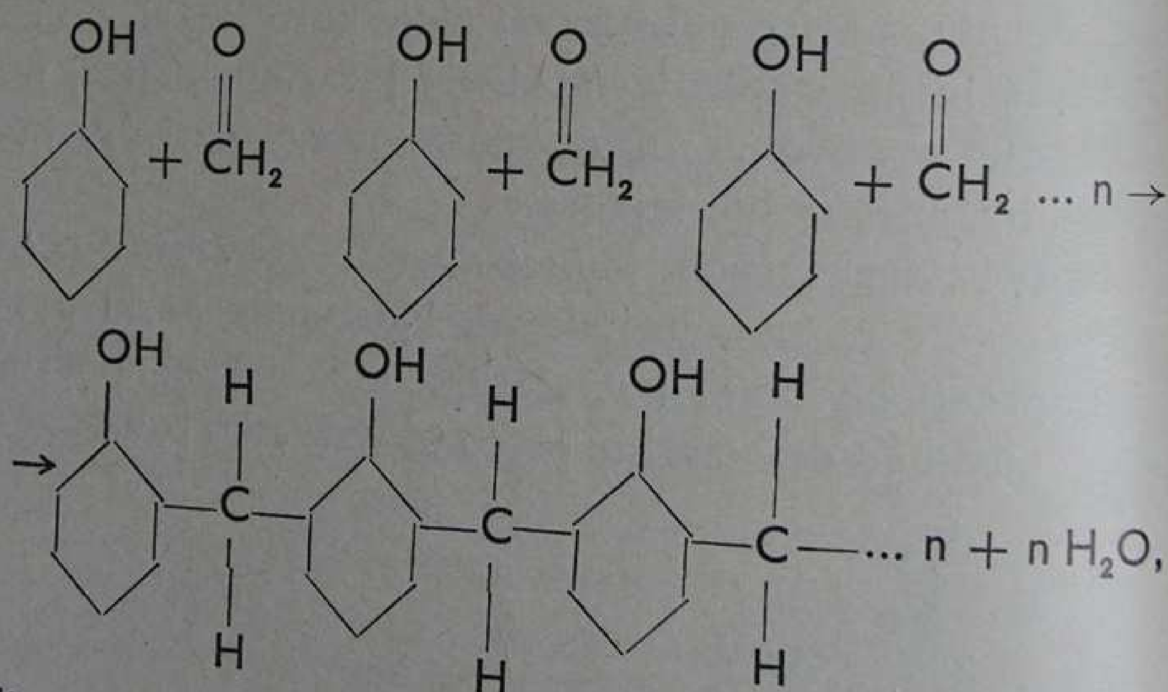
ŻYWICA REZOLOWA

Ściśnij teraz je wszystkie razem, np. praską do wulkanizowania łatek gumowych, po czym ogrzej w piekarniku przez 15 minut do temperatury ok. 250°C.

Po wyjęciu z piekarnika okaże się, że otrzymałeś coś co będzie nieco przypominało płytę pabakową, czyli bakelitową.

Jak z tego wynika, żywicę rezolową można więc jeszcze raz ogrzać i stopić, ale tylko raz. Bowiem w czasie silnego ogrzewania w żywicy zachodzą procesy nieodwracalne, a tym samym żywica zatraca na zawsze rozpuszczalność i termoplastyczność.

Wypada jeszcze parę słów powiedzieć o samym mechanizmie polikondensacji, czyli łączenia się w wielkie zespoły cząsteczek dwu różnych rodzajów związków. Jej przebieg możemy zapisać tak:



czyli w wyniku łączenia się cząsteczek formaldehydu z cząsteczkami fenolu powstaje żywica oraz wydzielają się cząsteczki wody.

Żywica mocznikowa

Proponuję Ci teraz wykonanie syntezy żywicy mocznikowo-formaldehydowej.

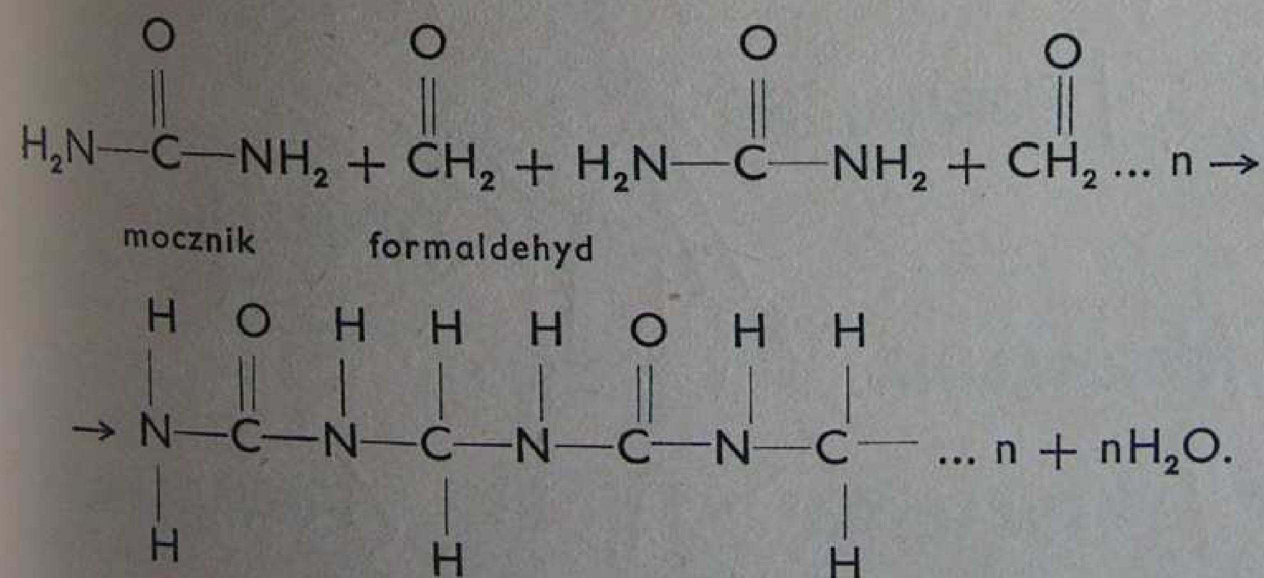
Do kolbki wlej 42 ml 40% formaliny (poprzednio dokładnie zobojętnionej 1% NaOH), 1,5 g gliceryny, a potem wsyp 15 g suchego mocznika. Do doświadczenia tego możesz z powodzeniem wykorzystać techniczny mocznik, czyli po prostu nawóz sztuczny o tej nazwie. Kolbę zamknij korkiem, w którym osadzona jest chłodnica zwrotna oraz termometr.

Ogrzewaj powoli kolbę na łaźni powietrznej aż jej zawartość osiągnie temperaturę 90°C. Temperaturę tę musisz utrzymać potem przez co najmniej 1,5 godziny.

Sprawdź teraz odczyn mieszaniny, a gdy okaże się kwaśny, zobojętnij go 1% NaOH.

Otrzymany wodny roztwór żywicy mocznikowo-formaldehydowej ma wygląd lepkiej żółtawej cieczy.

I tym razem również przeprowadziłeś reakcję polikondensacji, której przebieg zapiszemy tak:

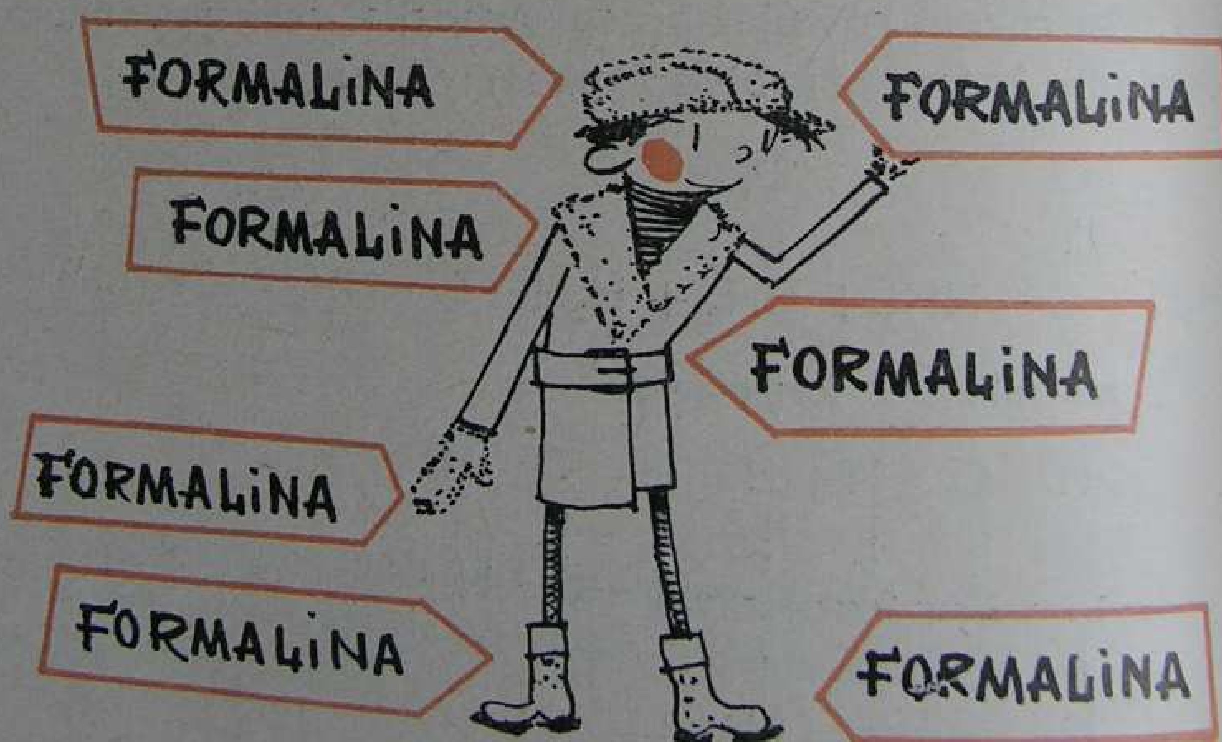


Otrzymaną żywicę mocznikową możesz wykorzystać jako klej lub też przerobić na tworzywo piankowe, stanowiące świetną niepalną izolację.

Formalina i białka

Nie wiem, czy miałeś kiedyś okazję do oglądania przechowywanych w wielu pracowniach szkolnych w szklanych naczyniach, preparatów anatomicznych lub eksponatów zoologicznych. Eksponaty takie pływają w jakimś roztworze. Jest nim formalina.

Dzięki jej specyficznym właściwościom, polegającym na denaturacji, czyli ścinaniu białka zwierzęcego, formalina działa konserwująco. Wykorzystujemy to właśnie do preparowania eksponatów, jak też i do wyprawiania skór.



Korzystając z poruszenia tego tematu, podam Ci przepis na garbowanie formaliną skórek futerkowych.

Kawałeczek świeżo ściągniętej skórki zwierzęcej z włosiem, w celu jej przygotowania do garbowania, namocz przez 12 godzin w roztworze o składzie:

woda	1 l,
sól kamienna	60 g,
kwas siarkowy stęż.	10 g.

Po 12 godzinach moczenia, skórkę bardzo dokładnie wypłucz w wodzie, po czym umieść na 12 godzin w formalinowej kąpieli garbującej o składzie:

woda	1 l,
formalina 40%	5 ml,
sól kamienna	30 g.

Po wyjęciu z takiej kąpieli skórka będzie już zgarbowana, to znaczy, uodporniona na działanie wilgoci i bakterii gnilnych. Oczywiście, w celu wykończenia trzeba ją jeszcze natłuścić i dokładnie wygnieść.

Zresztą działanie garbujące formaliny najlepiej poznasz przeprowadzając nią ścinanie białek.

Do jednej probówki wlej 8 ml białka kurzego, rozcieńczonego wodą 1:1. Drugą probówkę napełnij 8 ml wodnego roztworu żelatyny, zaś trzecią — 8 ml wodnego roztworu kleju stolarskiego. Teraz do każdej z probówek dodaj po 5 ml 40% formaliny. Po kilkunastu minutach w każdej z probówek opadnie na dno jakiś nierozpuszczalny produkt. Stanowi go białko ścięte działaniem formaliny.

Na zakończenie wykonaj jeszcze jedno doświadczenie. Do 20% roztworu formaliny zanurz na 2—3 dni kawałek

białego twarogu. Po wyjęciu przekonasz się, że twaróg Twój stał się kruchy, twardy i nie da się go zarobić na papkę wodą. I tu również formalina ścięła białko, czyniąc go nierozpuszczalnym.

W technice korzystamy chętnie z tej właściwości formaliny, przy otrzymywaniu z sernika (kazeiny) galalitu — tworzywa dawniej stosowanego do wyrobu guzików. Nie będziemy jednak dłużej zatrzymywać się nad galalitem, ponieważ jest to już dziś tworzywo sztuczne przebrzmiałe.



8. ACETON JEST KETONEM

W rozdziale tym zajmiemy się kolejną rodziną związków węgla, mianowicie ketonami.

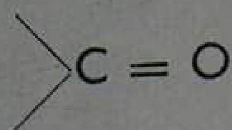
Nazwa ta zapewne niewiele Ci powie i wydaje się nieco obca. A jednak na pewno znasz i to doskonale jednego z przedstawicieli tej rodziny. Jest nim wysoko ceniony doskonały rozpuszczalnik — aceton.

Prawda, że ta bardzo lotna ciecz nie jest Ci obca?

Nie jestem natomiast pewien czy wiesz, że oficjalna

nazwa acetonu, wywodząca się z metryczki chemicznej, brzmi dwumetyloketon.

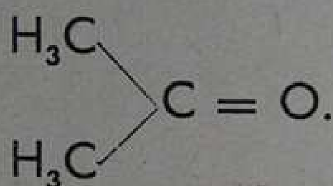
Czas więc już poświęcić parę słów całej rodzinie ketonów. Oto wszystkie ketony zawierają charakterystyczną grupę



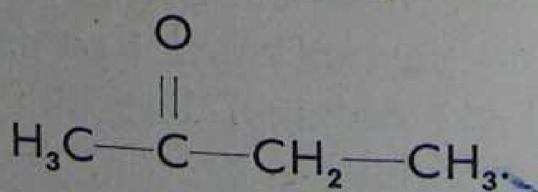
zwaną ketonową.

Grupa ta połączona jest z dwoma takimi samymi bądź też dwoma różnymi rodnikami, np. CH_3; C_2H_5; C_3H_7 itd.

W acetonie występuje rodnik CH_3 zwany metylowym, stąd też aceton, czyli dwumetyloketon posiada następującą budowę cząsteczki



I znowu, jak w przypadku kwasów czy aldehydów, otwiera się prawie nieograniczona ilość możliwych do otrzymania ketonów. Przecież rodnikami mogą być nawet bardzo skomplikowane związki, a w dodatku grupa ketonowa zawiera nieraz dwa różne rodniki. Proszę, przykładem niech będzie metyloetyloketon



Następnym, bardzo ciekawym ketonem jest... Hola, stop! W ten sposób do końca książki moglibyśmy zajmo-

wać się tylko ketonami. A mamy przecież jeszcze inne ambitne plany.

Dlatego też z konieczności nasze zainteresowania w stosunku do rodziny ketonów ograniczymy do jej godnego reprezentowania — acetonu.

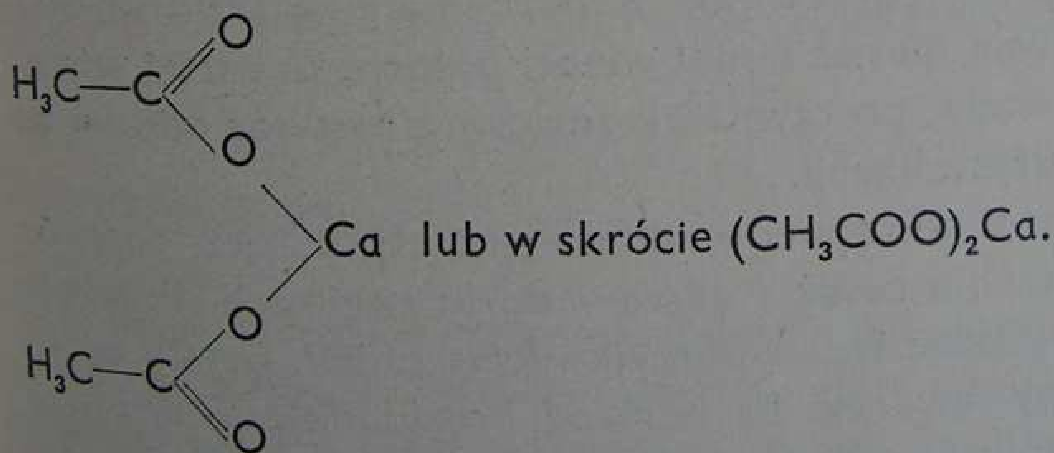
Ogólnie biorąc, ketony otrzymuje się następującymi metodami:

— przez suchą destylację soli wapniowych odpowiednich kwasów tłuszczowych,
— przez utlenianie alkoholi drugorzędowych,
— przez odpowiednio prowadzoną fermentację białek.

Naszym królikiem doświadczalnym przy omawianiu ketonów, jak już zdecydowaliśmy, będzie aceton. Jednak, jak na chemika przystało, nie będziesz go kupował, lecz wykonasz sam.

Zaczynamy od półproduktu

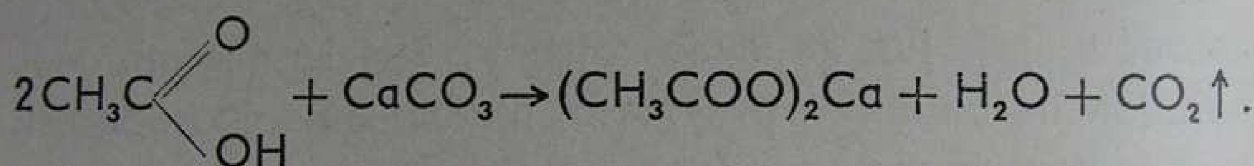
Surowcem do otrzymania acetonu będzie octan wapniowy



Do zlewki lub dużej parowniczki ustawionej na łaźni wodnej wlej 25 ml 35% kwasu octowego i po ogrzaniu

dodaj 65 g czystej kredy, czyli węglanu wapniowego, $CaCO_3$. Do syntezy najlepiej jest użyć stężony kwas octowy, czyli tzw. kwas octowy lodowaty. W razie jego braku można użyć i zwykły ocet 10%, ale musisz oczywiście użyć go 5 razy więcej, co się wiąże z koniecznością odparowania następnie znacznie większej ilości wody.

Wsypaniu kredy do kwasu towarzyszy pienienie się mieszaniny i jednoczesny wyraźny syk. Sprawcą takiego zachowania się mieszaniny jest dwutlenek węgla, CO_2, który powstaje w wyniku reakcji:



$$2CH_3C\begin{matrix}\diagup O \\ \diagdown OH\end{matrix} + CaCO_3 \rightarrow (CH_3COO)_2Ca + H_2O + CO_2\uparrow.$$

Po dodaniu już całej ilości kredy, zawartość naczynia dokładnie wymieszaj i ogrzej do wrzenia. Gdy to nastąpi, mieszaninę przesącz na gorąco. Pozostały osad wyrzuć, zaś przesącz zawierający roztwór octanu wapniowego zagęść przez ogrzewanie w parownicy na łaźni wodnej. Odparować musisz mniej więcej połowę zawartej w roztworze wody, po czym tak zatężony roztwór odstaw na noc do krystalizacji.

Zebrane następnego dnia kryształy odsącz, roztwór zaś ponownie zatęż i odstaw do krystalizacji. Uzyskasz z niego jeszcze jedną porcyjkę kryształów. Czysty octan wapniowy tworzy bezbarwne, rozkładające się przy ogrzewaniu kryształy.

Warto jeszcze wspomnieć o tzw. ujemnym współczynniku rozpuszczalności tego związku.

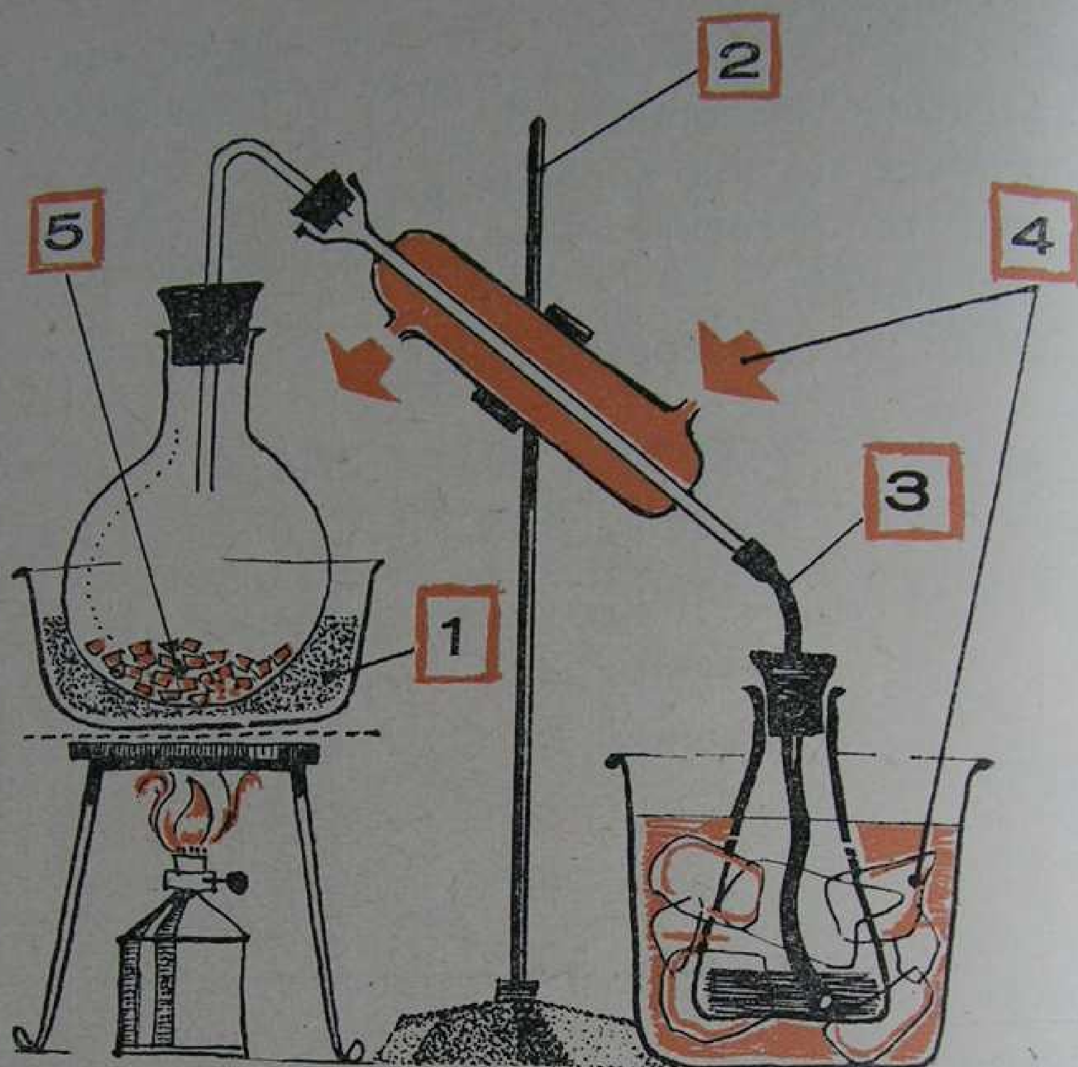
Jak dobrze wiesz, rozpuszczalność zdecydowanej większości związków w wodzie wzrasta w miarę podnoszenia temperatury. Natomiast w przypadku octanu wapniowego rzecz się ma zupełnie przeciwnie. Oto w miarę wzrostu temperatury wody, rozpuszczalność naszego związku maleje.
W 100 ml wody rozpuszcza się:

w temp. 0°C — 37,4 g
w temp. 10°C — 36,0 g
w temp. 20°C — 34,7 g
w temp. 30°C — 33,8 g
w temp. 40°C — 33,2 g
w temp. 60°C — 32,7 g
w temp. 90°C — 31,1 g
w temp. 100°C — 29,7 g

Warto więc pamiętać o tym rzadkim przypadku. Po odsączeniu kryształki octanu wapniowego musisz wysuszyć, ale w temperaturze nie przekraczającej 60°C.

A teraz już aceton

Do kolbki okrągłodennej lub zlewki Erlenmajera wsyp 10—15 g suchego octanu wapniowego i naczynie to ustaw na łaźni piaskowej. Wylot naczynia zamknij korkiem, w którym osadzona jest zgięta pod kątem prostym rurka szklana. Rurka ta łączy naczynie, w którym za-



1 ŁAŹNIA PIASKOWA

2 STATYW

3 RURKA IGELITOWA

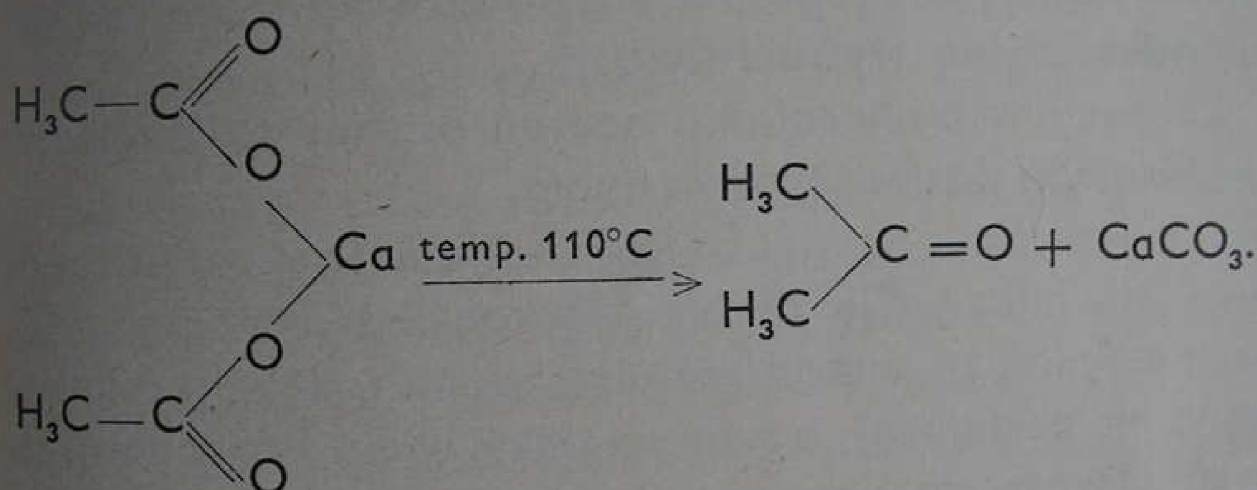
4 MIESZANINA OZIĘBIAJĄCA

5 10—15 g OCTANU WAPNIOWEGO

chodzi reakcja, z chłodnicą wodną. Z kolei na wylot chłodnicy nałóż odpowiedniej średnicy rurkę z PCW i wprowadź ją do kolbki umieszczonej w mieszaninie oziębiającej.

Całą, zmontowaną już aparaturę do otrzymywania acetonu, widzimy na rysunku obok.

Spójrz teraz, proszę, na wzór, a przekonasz się jak w wyniku termicznego rozkładu octanu wapniowego powstaje aceton i węglan wapniowy.



Ponieważ jednak temperatura wrzenia acetonu wynosi 56,1°C, związek ten natychmiast po powstaniu zamienia się w parę i przechodzi do chłodnicy. Z uwagi na niską temperaturę wrzenia acetonu, chłodnica musi być napełniona roztworem mieszaniny oziębiającej. Bo jeżeli przez chłodnicę przepuścisz jedynie strumień wody z kranu o temp. 15—20°C, wówczas część par acetonu może Ci się nie skroplić, przez co poniesiesz straty. Ponadto, pary acetonu z powietrzem tworzą groźną mieszaninę wybuchową, czego nie wolno Ci lekceważyć.

Naczynie z octanem wapniowym ogrzewaj tak długo, aż przestaną się już w chłodnicy skraplać pary powstają-

cego acetonu. Można przyjąć, że całkowity rozkład octanu wapniowego nastąpi już po ok. 20—30 minutach ogrzewania.

Zbierający się w oziębianym odbieralniku aceton, jest to bardzo ruchliwa, bezbarwna ciecz o dobrze Ci znanym charakterystycznym zapachu. Aceton miesza się w każdym stosunku z wodą. Jak Ci już podałem, jest to ciecz nisko wrząca, a więc też i bardzo lotna. Dlatego zmuszony jestem jeszcze raz powtórzyć: **aceton jest bardzo łatwo palny, zaś jego pary z powietrzem tworzą silną mieszaninę wybuchową.**

Zebrany w odbieralniku aceton przelej do buteleczki ze szklanym docieranym korkiem.

O zaletach tego związku jako doskonałego rozpuszczalnika nie muszę Cię chyba przekonywać. Przypominam więc jedynie, że aceton rozpuszcza m.in. azotan celulozy (tzw. nitrocelulozę), octan celulozy, wiele żywic naturalnych i syntetycznych oraz tłuszcze i smary. Stąd też acetonem możesz np. odtłuszczać metalowe przedmioty przeznaczone do pokrywania galwanicznego, bądź też do klejenia.

PARY ACETONU Z POWIETRZEM TWORZĄ MIESZANINĘ WYBUCHOWĄ



Jednak dla nas, chemików, najważniejsze będą związki pochodne acetonu. I tak — z acetonu bardzo łatwo będziesz mógł otrzymać jodoform i chloroform. Zwłaszcza ten ostatni związek stanowić będzie cenny nabytek dla Twego laboratorium chemicznego. Prawda? Przecież chloroform jest właściwie jedynym dobrym rozpuszczalnikiem dla szkła organicznego, czyli polimetakrylanu metylu, pospolicie nazywanego pleksi.

Najlepiej więc zaraz zabrać się do roboty.

Od acetonu do chloroformu

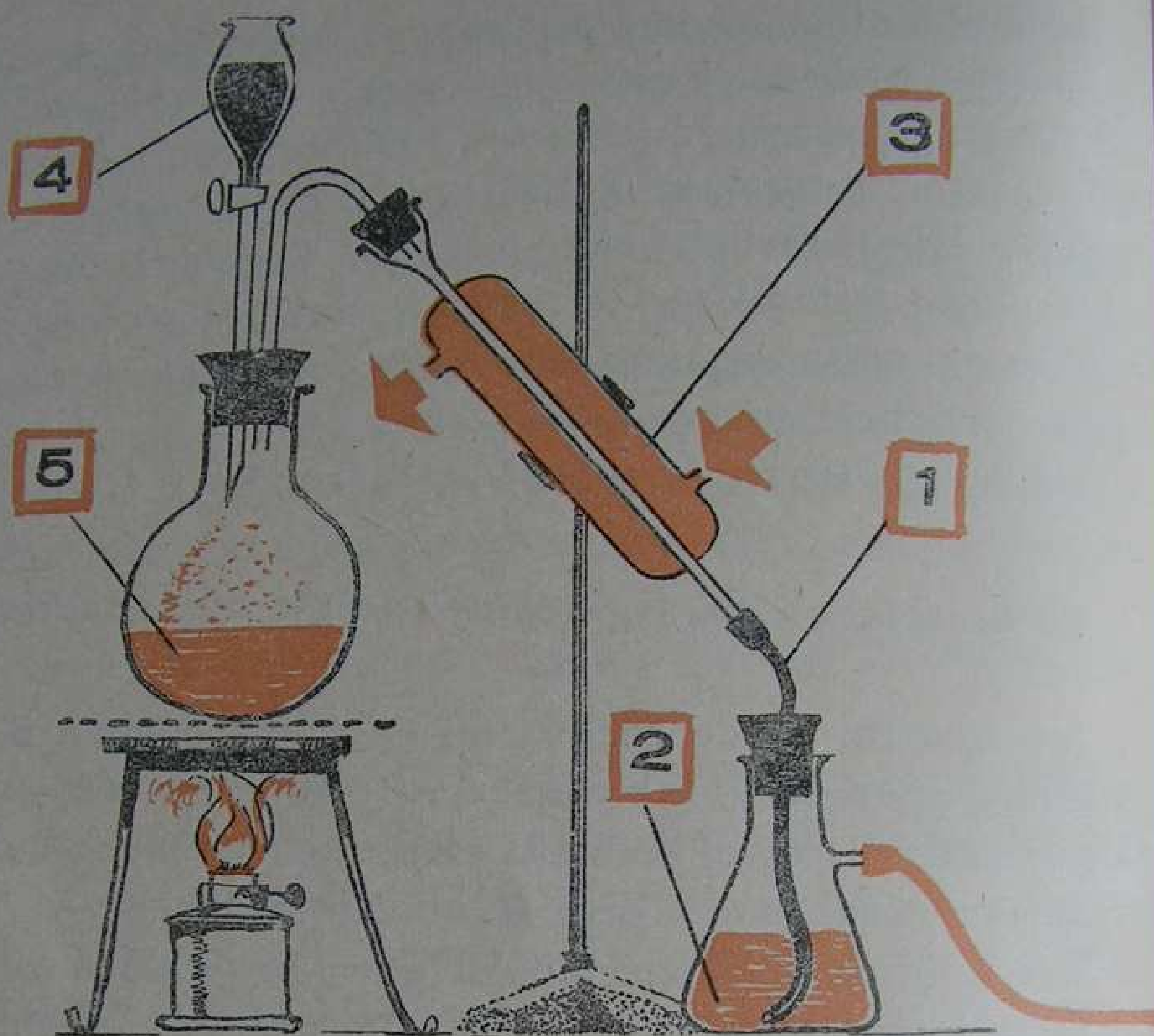
Jak zawsze, pracę rozpocznij od zmontowania odpowiedniej aparatury. Jak widzisz na rysunku s. 146, składa się ona z 0,5-litrowej kolby kulistej, ustawionej na siatce i trójnogu, rozdzielacza oraz chłodnicy wodnej.

Do kolby wlej zawiesinę 50 g wapna chlorowanego (tzw. chlorek do prania) w 150 ml wody. Wapno chlorowane musisz bardzo dokładnie rozetrzeć i wymieszać z wodą. Lepiej nawet kup gotowy roztwór wapna chlorowanego „Wybielinkę".

Wylot kolby zamknij korkiem z dwoma otworami, przez które przechodzą: nóżka rozdzielacza i zgięta pod kątem ostrym rurka szklana łącząca kolbę z chłodnicą wodną.

Na wylot chłodnicy nałóż krótki odcinek węża igelitowego i jego koniec wprowadź do odbieralnika napełnionego 30 ml wody.

Gdy całą aparaturę masz już zmontowaną, do roz-



1 RURKA IGELITOWA

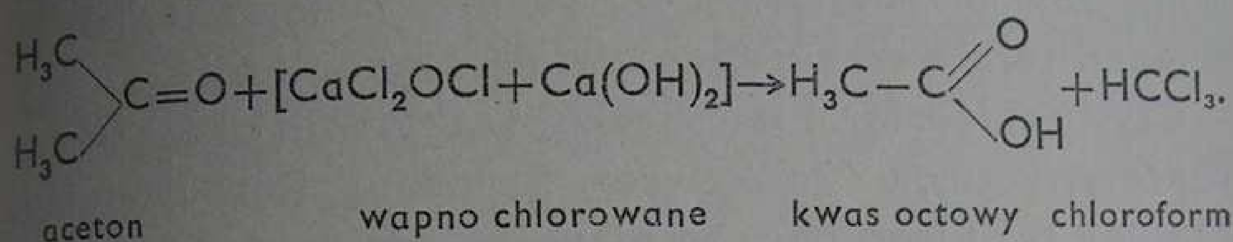
2 30 ml WODY

3 CHŁODNICA WODNA

4 10 ml ACETONU + 10 ml WODY

5 ZAWIESINA 50 g WAPNA CHLOROWANEGO W 150 ml WODY („WYBIELINKA")

dzielacza wlej mieszaninę zawierającą 10 ml acetonu i 10 ml wody. Około 5 ml tej mieszaniny wkropl do kolby i zaczynaj ostrożnie ją ogrzewać. Zawartość kolby pocznie się pienić, a w chłodnicy rozpocznie się skraplanie par chloroformu. Związek ten, o wzorze $CHCl_3$, powstaje w wyniku dosyć skomplikowanej reakcji, którą przedstawiamy jedynie schematycznie:



Gdy już zostanie zapoczątkowana reakcja syntezy chloroformu, aceton musisz dodawać do kolby w takim tempie, w jakim chloroform skrapla się w chłodnicy. Gdy już dodasz całą ilość acetonu, ogrzewaj kolbę tak długo, aż zauważysz, że przechodzący destylat jest już zupełnie klarowny.

Zebrany w odbieralniku surowy chloroform wlej do rozdzielacza i tu oddziel go od wody. W przeciwieństwie bowiem do acetonu, chloroform z wodą w ogóle się nie miesza. Swoją drogą ciekaw jestem, czy wiesz, który z tych dwu związków to woda, a który chloroform?

Pomogę Ci. — Chloroform tworzy w rozdzielaczu warstwę dolną. Zastanów się chwilę i nie działaj zbyt pochopnie, bo produkt syntezy możesz wylać omyłkowo do zlewu. Ciężar właściwy chloroformu wynosi bowiem 1,49, czyli jest niemal o 50% większy od ciężaru właściwego wody.

Po oddzieleniu wody chloroform przemyj 2% wodnym

roztworem NaOH. Zabieg ten ma na celu zneutralizowanie śladów kwasu octowego, porwanych z kolby przez pary chloroformu.

Następną czynnością będzie przemycie Twego preparatu wodą i jej oddzielenie. Zrobisz to już bez mojej pomocy.

Tak wstępnie oczyszczony chloroform musisz jeszcze koniecznie przedestylować. Tu przypominam tylko, że temperatura wrzenia tego związku wynosi 61°C.

Czysty chloroform jest ciężką, bezbarwną cieczą o charakterystycznym słodkawym zapachu. Rozpuszczalnik ten, jak też i jego pary są niepalne, ale musisz starannie unikać ich wdychania z uwagi na jego działanie toksyczne.

Chloroform będziesz przechowywał w butelce ze szkła ciemnego i koniecznie z docieranym korkiem.

Jodoform

Teraz z kolei, posługując się tym samym surowcem, otrzymasz następną pochodną acetonu, a mianowicie jodoform.

Do zlewki Erlenmayera nalewasz 10 ml acetonu, po czym dodajesz 3 ml 10% wodnego roztworu NH_4OH.

Osobno w 10 ml wody rozpuść 3 g jodku potasowego, KJ. Po całkowitym już rozpuszczeniu się tych białych kryształków dodaj 1—2 g jodu i całość długo wstrząsaj.

Jeżeli nie dysponujesz czystym jodem, to możesz po prostu użyć tzw. jodynę lub roztwór jodu w jodku po-

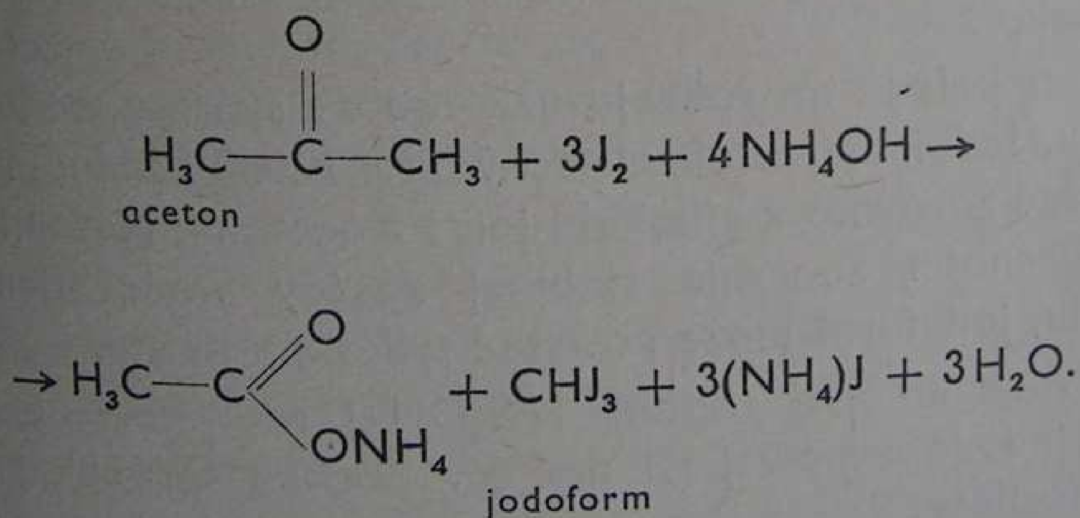
tasu. Zarówno w jednym, jak też i w drugim przypadku, istotną dla Ciebie rolę odgrywa rozpuszczony w KJ jod cząsteczkowy, J_2.

A więc do erlenmayerki z zalkalizowanym acetonem dodaj 5 ml roztworu jodu w KJ lub też jodyny. Następnie po wymieszaniu zlewkę wstaw do naczynia z ciepłą wodą.

Po paru minutach ogrzewania cały roztwór zmętnieje i na dno opadnie jakiś osad. Nie odsączaj go jeszcze!

Możesz spokojnie poczekać około pół godziny i ogrzewać przez ten czas roztwór w zlewce. Dopiero po upływie 30 minut roztwór znad osadu zlej, osad przemyj 3—4 razy przez dekantację wodą, po czym odsącz na sączku z bibuły. Otrzymasz żółte igiełkowate kryształy jodoformu, związku o wzorze HCJ_3.

Związek ten powstał w wyniku reakcji, której przebieg można zapisać w sposób następujący:



Kryształki te przemyj jeszcze parę razy na sączku wodą, po czym rozłóż je na bibule, aby wyschły.

Kryształy więc sobie schną, za to Ty masz teraz tzw. „myślówkę''. Coś Ci się nie zgadza, prawda?

Tak, bo w jednym z poprzednich rozdziałów, mianowicie przy omawianiu alkoholi pierwszorzędowych, otrzymałeś również jodoform.

Rozumiem, masz do mnie pretensję, iż reakcja jodoformu nie jest wcale taka znowu charakterystyczna dla ketonów, gdyż dają ją również i alkohole. Mało tego, podejrzewasz wręcz, że otrzymany przed chwilą jodoform mógł powstać wcale nie z acetonu, lecz po prostu z alkoholu zawartego w dodawanej jodynie.

Zarzuty Twoje są poważne, więc przystępuję do obrony.

Jak pamiętasz z rozdziału 4, reakcję jodoformową dają zarówno alkohole, jak też i ketony, ale przypomnę Ci raz jeszcze bardzo łatwą metodę odróżnienia, który z tych dwóch partnerów utworzył ostatnio nasz żółty proszek.

Rzecz polega na rodzaju użytego do syntezy wodorotlenku. Jodoform, w obecności wodorotlenku sodu, może powstać zarówno z alkoholu jak i z acetonu. Natomiast w obecności znacznie słabszej zasady wodorotlenku amonu, jodoform może powstać tylko z acetonu.

A więc alkohol zadany NH_4OH i roztworem jodu, reakcji jodoformowej Ci nie da. Zresztą spróbuj, jeśli masz ochotę.

W każdym razie masz już jasne i proste kryterium umożliwiające odróżnienie alkoholu od acetonu.

Ciekaw jestem, czy potrafisz mi odpowiedzieć na py-

tanie: — Czy otrzymany przed chwilą jodoform jest czysty, czy też zanieczyszczony?

Chwila zastanowienia, mała konsternacja, po czym zaczynasz dukać: tak, chyba tak, jest czysty, bo tyle a tyle razy przemywałem go wodą.

Nie, mój kochany, to nie jest odpowiedź godna chemika. W chemii nie ma „chyba”, jest tylko „tak” i „nie”. Przecież Twój jodoform może być zanieczyszczony, np. produktami również jak on nierozpuszczalnymi w wodzie. W takim przypadku nawet parogodzinne przemywanie osadu wodą nic a nic tu nie pomoże.

Otóż jednym z najprostszych sprawdzianów czystości związków organicznych jest ich temperatura topnienia oraz wrzenia. Zapamiętaj więc sobie zasadę, że najwyższą temperaturą topnienia odznaczają się zawsze związki zupełnie czyste. Dla przykładu, bardzo czysty jodoform topi się w temp. 119°C. Jeżeli jednak zawierać on będzie choćby ślady jodu, czy też jodku sodu, wówczas jego temperatura topnienia obniży się o 0,5—1°C. Przy większej zawartości zanieczyszczeń temperatura topnienia obniży się jeszcze bardziej. Zupełnie podobnie sprawa przedstawia się i z temperaturą wrzenia związków organicznych.

A więc, jeżeli chcesz dać odpowiedź na pytanie, czy Twój jodoform jest czysty, należy najpierw wyznaczyć jego temperaturę topnienia.

Jak badać temperaturę topnienia?

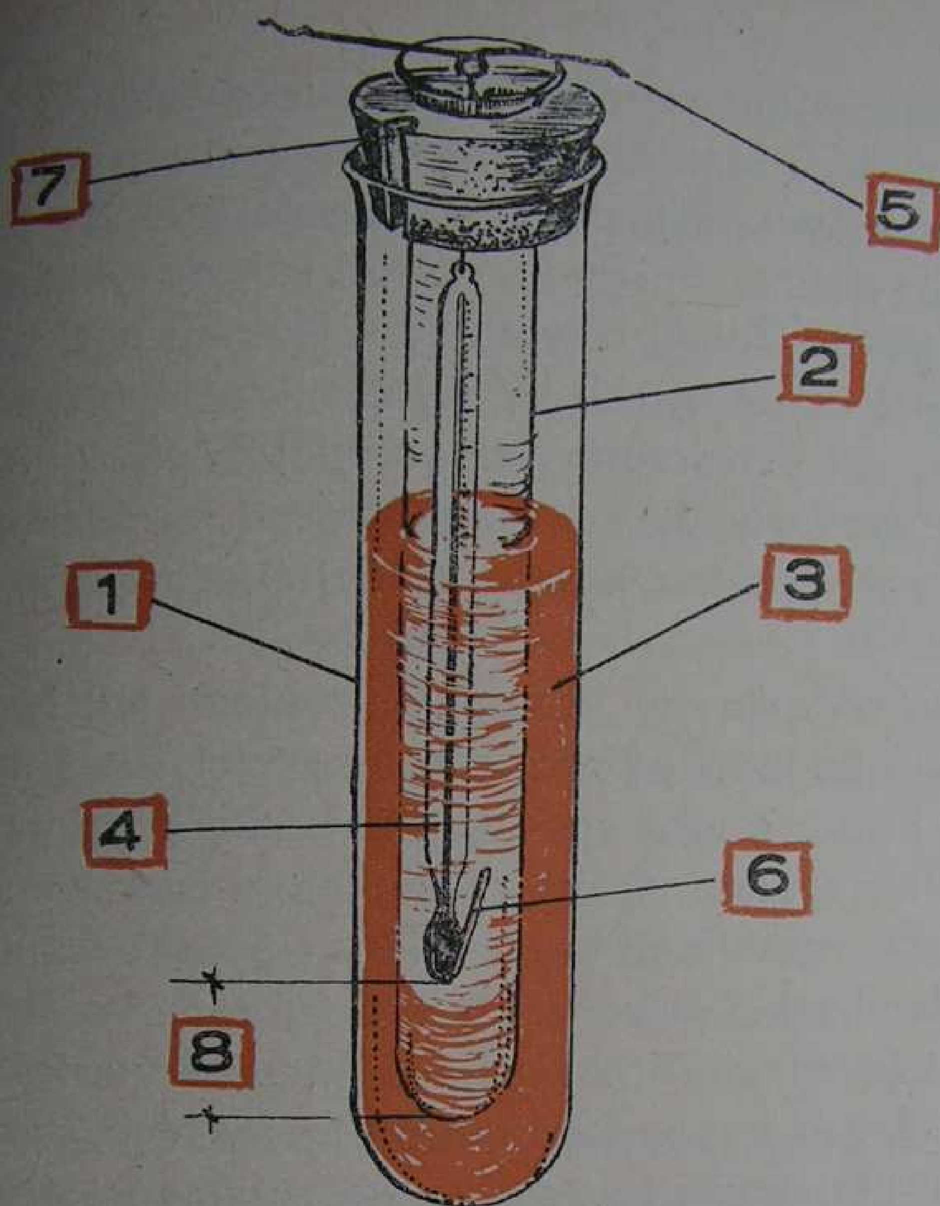
Zdawałoby się, że jest to czynność aż śmiesznie prosta, a tymczasem nie bardzo wiesz, jak się do tego zabrać: jak ogrzewać substancje, gdzie umieścić termometr itd.

W sprzedaży znajduje się wiele droższych i tańszych aparacików do wyznaczania temperatury topnienia związków organicznych. Jednak przy odrobinie pomysłowości i wprawy z powodzeniem można samemu zestaw taki wykonać.

Przypatrz się rysunkowi obok. Na nim to właśnie pokazany jest własnej konstrukcji aparacik do wyznaczania temperatury topnienia związków organicznych. Jak widzisz, w dużej probówce na korku, zawieszona jest druga, mała probóweczka. Jej średnica musi być taka, aby wchodził w nią zupełnie swobodnie termometr.

Przestrzeń pomiędzy obu probówkami wypełnia się, ale tylko do 2/3 stężonym kwasem siarkowym lub olejem parafinowym. A teraz uwaga: korek mocujący jedną probówkę w drugiej **musi być rozcięty lub zawierać na obwodzie wyżłobienia.** Chodzi mianowicie o to, aby zapewnić zupełnie swobodny przepływ powietrza. Inaczej podczas ogrzewania ciśnienie powietrza pomiędzy ściankami może rozerwać zewnętrzną probówkę.

Patrząc na rysunek umieszczony obok widzisz, że do zbiorniczka rtęci termometru jest przymocowana jakaś maleńka rurka. Jest to bardzo cienka kapilarka szklana, wypełniona badaną substancją. Kapilarki takie musi umieć sobie wyciągać każdy chemik, a zwłaszcza chemik-organik.



1 DUŻA PROBÓWKA
2 MAŁA PROBÓWKA
3 OLEJ PARAFINOWY
4 TERMOMETR
5 ZAWIESZENIE TERMOMETRU
6 KAPILARKA
7 WYŻŁOBIENIE W KORKU
8 ODLEGŁOŚĆ MIN. 10—15 mm

Bierzesz więc cienkościenną rurkę szklaną o małej średnicy 5—8 mm, ogrzewasz w płaskim płomieniu palnika środkowy odcinek rurki długości 20—30 mm, a gdy szkło już dobrze zmięknie, musisz rurkę szybkim ruchem wyjąć z płomienia i trzymając w pozycji poziomej silnie rozciągać końce rurki. W jej środku powstaje znaczne przewężenie utworzone z cieniutkiej kapilarki. Kapilarkę taką, o średnicy 0,5—1 mm, przetnij na odcinki 20—25 mm, po czym jeden koniec każdej z nich zatop nad palnikiem.

Teraz wyłania się następny problem, jak napełnić te maleńkie kapilarki badaną substancją. Ale i na to jest prosty i niezawodny sposób. Odrobinę zupełnie suchego jodoformu sypiesz na czysty kartonik, po czym szklanym pręcikiem rozcierasz kryształki na pył. Teraz ujmij palcami kapilarkę otworem do dołu i lekko naciskając, stawiaj ją wielokrotnie na żółtym proszku. Po 3—4 takich ruchach kapilarkę odwróć końcem zatopionym do dołu i w tej pozycji wrzuć ją do trzymanej drugą ręką pionowo na stole 50 cm rurki szklanej.

Nie obawiaj się wykonania tej operacji. Kapilarka nie pęknie, zapewniam Cię o tym solennie. Natomiast wstrząs przy uderzeniu o stół powoduje opadanie proszku na dno kapilarki.

Kilkakrotnie tak postępując napełnij do 3/4 kapilarkę badanym preparatem. Teraz zbiorniczek rtęci termometru zwilż dosłownie 1 kropelką stężonego roztworu H_2SO_4, po czym, do tak zwilżonego zbiorniczka przyklej Twoją kapilarkę oczywiście otworkiem do góry. Kapilarka przylgnie do zbiorniczka rtęci i trzyma się go doskonale.

Teraz termometr wraz z kapilarką wstaw do probówki wewnętrznej tak, aby zawisł na korku. Odległość od dna probówki do zbiorniczka termometru powinna wynosić 10–15 mm.

Jak najmniejszym płomykiem palnika lub lampki spirytusowej rozpocznij bardzo powolne ogrzewanie dna probówki z H_2SO_4.

Przypominam tu i zdecydowanie zaznaczam raz jeszcze, że wyznaczanie temperatury topnienia, to nie gotowanie jajek na twardo. Temperaturę musisz podnosić systematycznie, lecz bardzo powoli.

Jeżeli wiesz, że temperatura topnienia badanego ciała wynosi ok. 110°C, wówczas ogrzewanie do temperatury 70–80°C możesz wykonać w sposób stosunkowo szybki, ale począwszy od tej temperatury ogrzewać trzeba bardzo powoli tak, aby temperatura odczytywana z termometru podnosiła się nie szybciej, niż 2°C na minutę. Jednocześnie musisz bacznie obserwować wygląd kapilarki. Początkowo jej zawartość jest nieprzejrzysta. Gdy jednak zbliży się do temperatury topnienia, niespodziewanie poczną się pojawiać pojedyncze punkciki przezroczyste, po czym nagle cała zawartość kapilarki stanie się klarowna. Właśnie musisz dokładnie nauczyć się uchwycić ten moment i w nim odczytać wskazania termometru.

·Chwila zmiany matowego proszku na klarowną ciecz jest topnieniem i wówczas należy dokładnie odczytać wskazania termometru. Ale pamiętaj, zasadniczy warunek powodzenia, to bardzo powolne podnoszenie temperatury.

Gdy wykonasz jedno oznaczenie temperatury topnie-

nia, to wyjmij termometr, odłącz kapilarkę, przyklej następną, po czym termometr wstaw znowu do probówki. Ponieważ cały aparacik jest jeszcze nagrzany, poczekaj 5—6 minut aż temperatura się wyrówna, po czym rozpocznij powolne ogrzewanie.

Przy wyznaczaniu temperatury topnienia należy wykonać 2—3 oznaczenia i obliczyć średnią. Jeżeli więc okaże się, że temperatura topnienia Twego jodoformu wynosi (ale tak bez lipy) 118—118,5°C, to mogę w pełni pogratulować Ci sukcesu i wówczas to możesz śmiało powiedzieć, że jodoform jest czysty. Gdy natomiast temperatura topnienia jest niższa od 116°C, preparat trzeba koniecznie oczyścić. W tym celu jodoform rozpuść i przekrystalizuj w alkoholu.

Po dokładnym wysuszeniu kontrola topnienia wykaże sama, czy preparat został już wystarczająco oczyszczony.

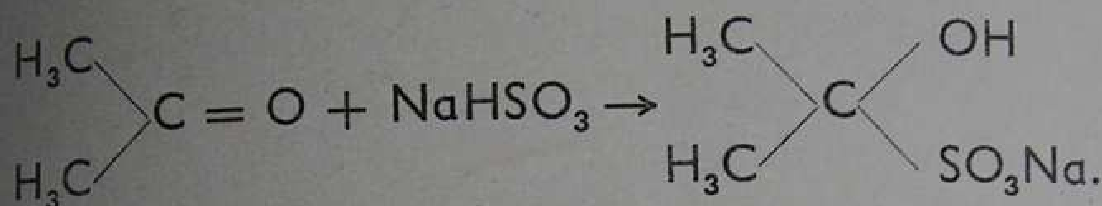
Dalsze reakcje acetonu

Po dosyć długiej, ale ważnej dygresji na temat badania temperatury topnienia związków organicznych, powracamy do ciekawszych reakcji analitycznych przedstawiciela rodziny ketonów.

Probówkę napełnij 5 ml acetonu. Dodaj również 5 ml stężonego roztworu NH_4Cl, całość zmieszaj, po czym wkropl 3—5 kropli 2% wodnego roztworu nitroprusydku sodowego, $Na_2(NO)Fe(CN)_5$ oraz 3—5 kropli NH_4OH. Po kilkunastu sekundach pojawi się zabarwienie niebieskie, które następnie przechodzi w czerwonofioletowe przypominające barwę roztworów nadmanganianu po-

tasu $KMnO_4$. Reakcja ta jest bardzo czuła i charakterystyczna dla ketonów.

Do probówki nalej 10 ml nasyconego roztworu kwaśnego siarczynu sodowego, $NaHSO_3$, dodaj 3 ml acetonu, po czym probówkę zamknij korkiem i długo wstrząsaj. Po odstawieniu probówki, na jej dno opadnie osad. Tworzą go produkty przyłączenia się $NaHSO_3$ do grupy ketonowej.



Roztwór $NaHSO_3$ otrzymasz w następujący sposób. Do małej erlenmayerki wsyp sodę krystaliczną, Na_2CO_3 i zalej ją taką ilością wody, aby jedynie kryształy zostały pokryte. Teraz przez mieszaninę tę przepuszczaj gazowy SO_2 tak długo, aż kryształy się rozpuszczą i roztwór zabarwi się na zielonkawo (ale nie na żółto).

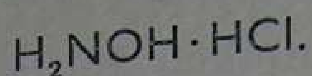
Po paru minutach wytrącą się kryształy $NaHSO_3$.

Do probówki wlej 10 ml wody i dodaj 0,5 ml acetonu. Osobno rozpuść w 5 ml alkoholu etylowego 0,5 g aldehydu salicylowego.

Do probówki z acetonem dodaj 2—3 ml alkoholowego roztworu aldehydu salicylowego, a następnie 3 ml stężonego H_2SO_4. Po wymieszaniu zawartość probówki ogrzewaj przez 15—20 minut na łaźni wodnej.

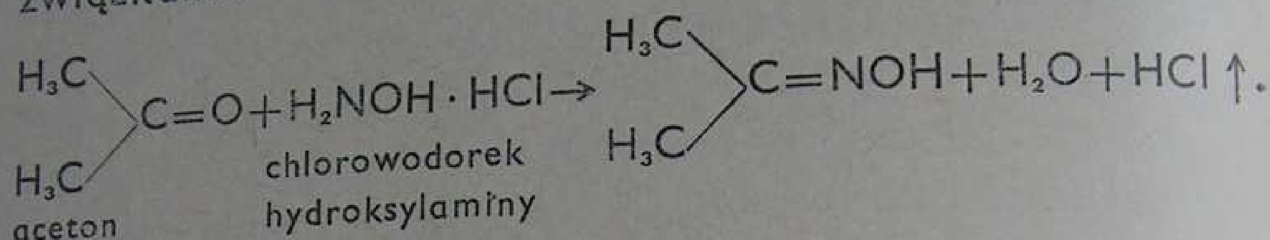
Wskutek dosyć zawiłych reakcji zachodzących pomiędzy acetonem (ketonem) a aldehydem salicylowym, powstaje produkt o barwie żółtoczerwonej do niebieskoczerwonej.

Obecność grupy karbonylowej, a więc grupy charakterystycznej dla ketonów, można łatwo wykryć za pomocą reakcji z chlorowodorkiem hydroksylaminy,



$$H_2NOH \cdot HCl.$$

A oto wzór reakcji zachodzących pomiędzy tymi obu związkami:



$$\begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>C=O + H_2NOH \cdot HCl \rightarrow \begin{matrix} H_3C \\ H_3C \end{matrix}\!\!>C=NOH + H_2O + HCl\uparrow.$$

Jak widzisz, jednym z ubocznych produktów tej reakcji jest powstający chlorowodór, HCl. Oczywiście związek ten reagując z wodą od razu daje kwas solny.

A więc stąd wniosek, że jeżeli będziesz pracował w środowisku obojętnym i w obecności jakiegoś wskaźnika, to pojawienie się kwasu solnego, sygnalizowane zmianą barwy wskaźnika, będzie świadczyło o obecności jakiegoś ketonu.

Sprawdźmy to doświadczalnie.

Do badań sporządź 5% alkoholowy roztwór chlorowodorku hydroksylaminy. Do roztworu tego dodaj parę kropli fenoloftaleiny, po czym dosłownie po kropli dodawaj wodny rozcieńczony roztwór NaOH. Po dodaniu każdej kropli NaOH całość musisz dokładnie wymieszać i odczekać parę sekund.

Krople NaOH dodajesz tak długo, aż po raz pierwszy wystąpi już trwałe czerwone zabarwienie, nie znikające nawet po paru minutach. Tu jednak **uwaga:** zbyt

szybkie dodawanie wodorotlenku lub też dodanie go w nadmiarze, uniemożliwi Ci całkowicie wykonanie doświadczenia. Bądź więc cierpliwy i pracuj dokładnie.

Lekko różowawą barwa roztworu świadczy o jego lekkiej alkaliczności. Z tym się zgodzisz? Teraz do takiego roztworu dodaj 2—3 ml acetonu, całość mieszaj i grzej lekko na łaźni wodnej. Różowe zabarwienie znika.

Zanik barwy różowej świadczy o zmianie odczynu roztworu, który wskutek powstania HCl stał się obecnie kwaśny. Rozumiesz teraz sens mojego ostrzeżenia przeciwko nadmiarowi roztworu NaOH. Po prostu chlorowodoru powstaje niewiele, skoro więc powstanie on wobec nadmiaru NaOH, nie będzie w stanie zmienić odczynu całego roztworu i pozornie doświadczenie się nie uda.

Kończąc ten rozdział chcę Ci jeszcze przypomnieć o specjalnie starannym uporządkowaniu Twego laboratorium. Dziś musisz znaleźć w nim odpowiednie, spokojne miejsce dla przyrządziku do wyznaczania temperatury topnienia związków organicznych oraz zapasowych kapilarek.



9. DZIŚ ETERY

Krótki rodowód

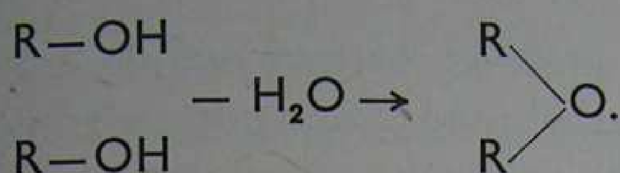
W naszej wspólnej wędrówce na przełaj poprzez bezkresną krainę związków organicznych, zatrzymamy się nieco przy pewnej rodzinie odznaczającej się charakterystyczną budową cząsteczek



R—O—R.

Są to etery.

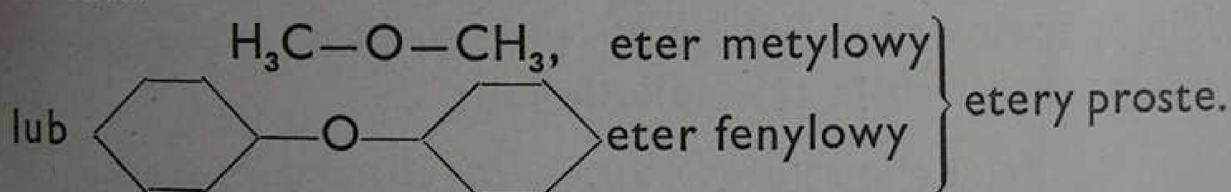
Etery uznać można za bezwodniki alkoholi.



Ponieważ chemia organiczna, jak wiesz, nie poskąpiła nam rodników symbolizowanych przez nas we wzorach literą R, stąd też ilość możliwych eterów przypomina kombinacje cyfrowe w grze TOTO-LOTKA.

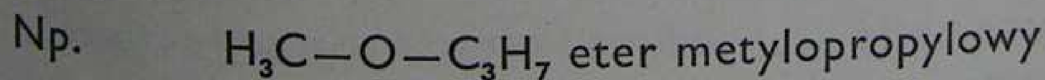
Nie wdając się oczywiście w te zawiłości, powiemy sobie jedynie, że mamy etery proste oraz złożone lub mieszane.

Etery proste są symetryczne, bowiem po obu stronach atomu tlenu stoją takie same rodniki. Najprostsze przykłady, to eter metylowy, etylowy czy fenylowy. Wygląda to tak:

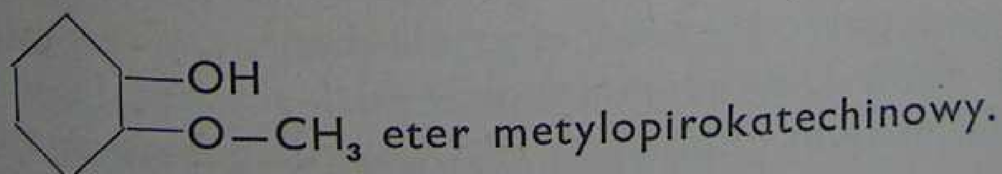


Trzeba bowiem jeszcze dodać, iż mamy etery zarówno alifatyczne, jak też i aromatyczne. Z kolei w eterach złożonych zwanych też mieszanymi, po obu stronach atomu tlenu stoją różne rodniki tak alifatyczne, jak i aromatyczne.

Np.

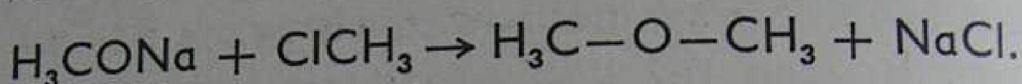


lub



Jak powstają etery?

Najstarsza metoda otrzymywania eterów polega na działaniu alkoholanami na odpowiednie chlorowcopochodne. A więc działając alkoholanem metylu H_3CONa, na chlorek metylu, $ClCH_3$, otrzymuje się eter metylowy



$$H_3CONa + ClCH_3 \rightarrow H_3C-O-CH_3 + NaCl.$$

Ponieważ już w opisie tej pierwszej, najstarszej metody otrzymywania eterów zgromadziło się sporo niejasności, rozumiem doskonale Twój niepokój, co będzie dalej.

Zatrzymajmy się więc na chwilę i zacznijmy wyjaśnienia od sprawy alkoholanów.

Jak pamiętasz, dla alkoholi charakterystyczna jest bardzo aktywna grupa wodorotlenowa, OH.

Jeżeli atom wodoru z tej grupy zastąpimy metalem z rodziny potasowców, a więc np. sodem, litem czy potasem, wówczas powstaje tzw. alkoholan:



$$2CH_3CH_2OH + 2Na \rightarrow 2CH_3CH_2ONa + H_2.$$

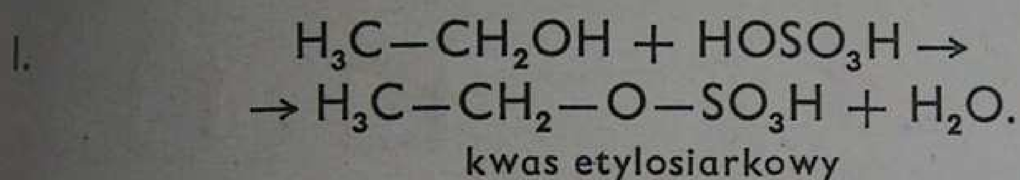
Alkoholany są trwałe tylko w środowisku bezwodnym. Już wobec śladów wilgoci rozkładają się na odpowiedni alkohol i wodorotlenek. Reasumując więc, droga do eteru poprzez alkoholany, chociaż najstarsza, jest dla Ciebie mało wskazana.

W przemyśle do produkcji eterów z zasady stosowana jest druga metoda, polegająca na katalitycznym odwadnianiu par odpowiedniego alkoholu, czy też mieszaniny alkoholi. Odwadnianie prowadzi się katalitycznie nad trójtlenkiem glinowym, Al_2O_3, w temperaturze ok. 200 C.

Z kolei w laboratorium etery otrzymuje się jeszcze inaczej, a mianowicie poprzez odwadnianie alkoholi stężonym kwasem siarkowym.

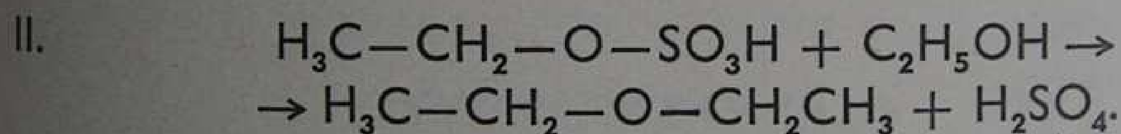
I właśnie tę trzecią metodę chcę Ci polecić. Nawet w skromnych warunkach domowego laboratorium tą metodą możesz otrzymać prosty eter etylowy.

Synteza jego polegać więc będzie na odwodnieniu alkoholu etylowego stężonym kwasem siarkowym. Sama reakcja przebiega dwuetapowo. W pierwszym etapie powstaje kwas etylosiarkowy:



I. $$H_3C-CH_2OH + HOSO_3H \rightarrow$$
$$\rightarrow H_3C-CH_2-O-SO_3H + H_2O.$$
kwas etylosiarkowy

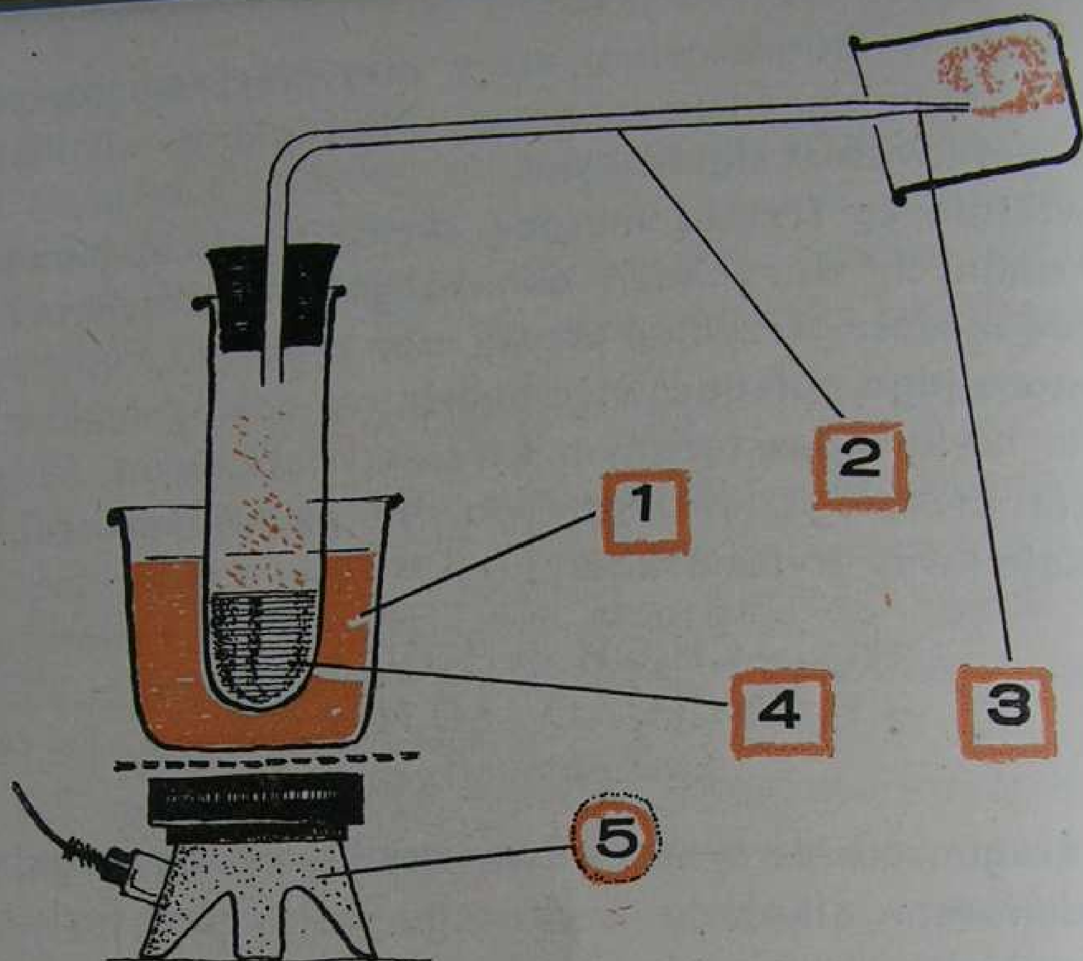
W drugim etapie syntezy kwas etylosiarkowy reagując z nadmiarem alkoholu etylowego daje eter etylowy i kwas siarkowy:



II. $$H_3C-CH_2-O-SO_3H + C_2H_5OH \rightarrow$$
$$\rightarrow H_3C-CH_2-O-CH_2CH_3 + H_2SO_4.$$

Eter etylowy własnej produkcji

Do probówki wlej ok. 2 ml alkoholu etylowego, po czym dodawaj po kropli, stale wstrząsając probówkę, taką samą objętość stężonego H_2SO_4. Po całkowitym już wymieszaniu się obu cieczy wylot probówki zamknij szczelnie korkiem, przez który przechodzi zgięta pod kątem prostym rurka szklana o średnicy 2—5 mm. Jedno



1 OLEJ PARAFINOWY

2 RURKA SZKLANA ⌀ 2—5 mm

3 PRZEWĘŻENIE RURKI

4 2 ml ALKOHOLU ETYLOWEGO + + 2 ml STĘŻONEGO KWASU SIARKOWEGO

5 KUCHENKA ELEKTRYCZNA KRYTA

ramię rurki jest krótsze, 3—4 cm, drugie zaś musi liczyć co najmniej 20 cm, przy czym wylot powinien być silnie zwężony. Aparacik taki widzisz na rysunku obok.

Próbkę wstaw do zlewki napełnionej wysokowrzącym olejem (np. parafinowym) i rozpoczynaj ogrzewanie.

Pamiętaj przy tym, że do tego, jak również i do wszelkich innych doświadczeń z niskowrzącymi związkami organicznymi, nie wolno Ci używać palników. Ogrzewania wolno dokonywać jedynie na łaźniach olejowych czy wodnych ustawionych **na krytych** kuchenkach elektrycznych lub też ogrzewanych elektrycznymi grzałkami nurnikowymi.

Z chwilą gdy mieszanina cieczy w probówce ogrzeje się już do temperatury 130—140°C, ze zwężonego wylotu rurki poczną uchodzić pary. Przerwij wówczas ogrzewanie, sprawdź jeszcze raz czy w okolicy Twego stołu pogaszone są wszelkie źródła ognia i dopiero wówczas przystąp do badania powonieniem par uchodzących z rurki.

W tym celu na wylot rurki nałóż poziomo małą zlewkę, po czym szybkim ruchem podnieś ją w górę i zbadaj zapach. Poczujesz charakterystyczny, słodkawy zapach eteru etylowego.

✦ *Eter własnego wyrobu*

Istnieje wiele ciekawych i efektownych doświadczeń z eterem etylowym.

Oczywiście, żeby je przeprowadzić trzeba ten eter mieć. Ponieważ nabycie eteru nie wchodzi w ogóle w ra-

chubę, po długim namyśle postanowiłem opisać Ci laboratoryjną syntezę tego związku.

Dlaczego po długim namyśle? — pytasz.

Mój kochany, co tu dużo ukrywać, wszelkie doświadczenia z eterem zawierają w sobie pewien procent ryzyka. A o tym, czy procent ten będzie znikomy, czy też znaczny, decydujesz Ty, a nie ja. Eter jest cieczą bardzo niskowrzącą, a jego pary tworzą z powietrzem mieszaninę wybuchową.

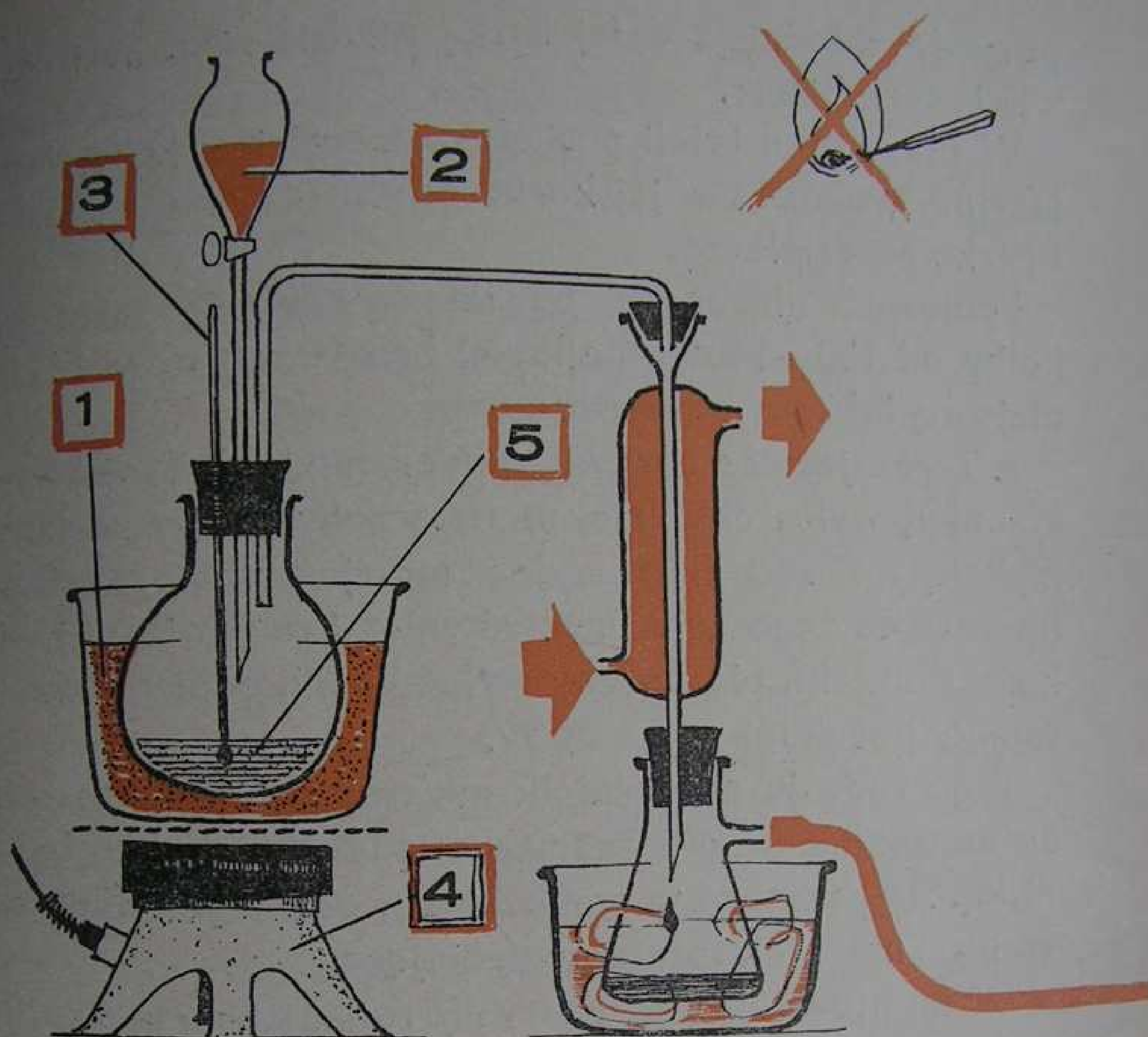
Powtarzam więc raz jeszcze: przy pracy z eterem nie ma mowy o żadnym palniku, lampce spirytusowej, świecy czy nawet odkrytej maszynce elektrycznej.

I co nie mniej ważne: nie wolno pod żadnym, ale to najważniejszym, najpoważniejszym pozorem zmieniać, po pierwsze zwiększać ilości surowców podanych w przepisach. Mało tego — wszystkie inne palne związki muszą w tym czasie być starannie zamknięte i znajdować się z dala od miejsca przeprowadzania doświadczenia. Jeżeli w doświadczeniu posługujemy się tylko częścią posiadanego eteru, pozostałą ilość musi spotkać ten sam los co inne palne odczynniki.

Niezbędnymi surowcami do otrzymywania eteru etylowego są alkohol etylowy, czyli denaturat oraz możliwie jak najbardziej stężony kwas siarkowy, H_2SO_4.

Potrzebną, już zmontowaną aparaturę widzisz na rysunku obok.

Jeżeli nie posiadasz kolby destylacyjnej, możesz użyć kolbkę zwykłą płasko- lub okrągłodenną z tym, że wówczas w korku musisz wywiercić 3 otwory i osadzić w jednym z nich rurkę zgiętą, która będzie odprowadzać



1 ŁAŹNIA PARAFINOWA

2 DENATURAT

3 TERMOMETR 130—140°C

4 KUCHENKA ELEKTRYCZNA KRYTA

5 15 ml ALKOHOLU ETYLOWEGO + 12 ml STĘŻONEGO KWASU SIARKOWEGO

pary do chłodnicy, dalej rurkę rozdzielacza, no i oczywiście termometr.

W przypadku jeżeli posiadasz prawdziwą kolbę destylacyjną, wówczas w jej korku osadzasz tylko termometr i rurkę rozdzielacza.

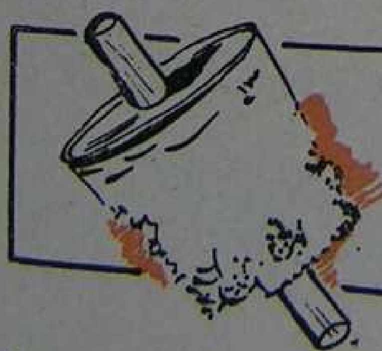
Ponieważ niezbędne będzie ogrzewanie zawartości kolby od 130—140°C, najlepiej będzie zastosować łaźnię olejową lub nawet parafinową.

A teraz jeszcze sprawa odbieralnika. Jak widzisz na rysunku, wylot chłodnicy umieszczony jest w korku zamykającym szczelnie wylot małej kolbki ssawkowej (możesz do tego celu użyć również i odpowiedniej wielkości słoiczek). Na boczny wylot kolbki odbieralnika nasunięty jest długi wąż z PCW.

Tego rodzaju odbieralnik ma na celu niedopuszczenie do ulatniania się par eteru. Ponadto z uwagi na bardzo niską temperaturę wrzenia eteru, cały odbieralnik tkwi w naczyniu z mieszaniną oziębiającą.

Do montowania aparatury nie radzę Ci używać korków z gumy, gdyż eter bardzo szybko niszczy to tworzywo. Weź więc dobrze wygniecione (miękkie) korki zwykłe lub z PCW.

Gdy aparaturę masz już gotową, do kolby wlej mieszaninę 15 ml alkoholu i 12 ml stężonego kwasu siarko-



ETER NISZCZY
KORKI GUMOWE

wego. Wylot kolby zamknij korkiem i rozpocznij ogrzewanie zawartości kolby poprzez łaźnię olejową.

Uwaga: Pamiętaj o podanych już wcześniej warunkach BHP przy pracy z eterem.

Włącz teraz przepływ wody przez chłodnicę.

Gdy temperatura mieszaniny w kolbie wzrośnie już od 130—140°C, rurką do chłodnicy poczną uchodzić pary eteru. Od tej chwili musisz dbać, aby przez chłodnicę przepływał powolny strumień, ale za to jak najzimniejszej wody. Skoro stwierdzisz, że temperatura wody w kranie jest wyższa niż 15°C, wówczas musisz się uciec do pomocy kubła zimnej, np. studziennej wody, do której możesz jeszcze wrzucić kilka kawałków lodu. Kubeł ustaw na stołku tak, aby znajdował się on powyżej całej aparatury i rurką gumową doprowadź z niego wodę do dolnego wylotu płaszcza chłodnicy. Rurkę tę ściśnij w jednym miejscu drutem tak, aby przepływ wody przez nią był bardzo powolny.

Skoro więc zawartość kolby uzyska już temperaturę 130—140°C, a z wylotu chłodnicy poczną kapać pierwsze krople eteru, do rozdzielacza wlej 50 ml denaturatu i powoli wkraplaj go do kolby. Szybkość wkraplania świeżego denaturatu musi się równać szybkości, z jaką z kolby oddestylowuje eter. Innymi słowy — zawartość kolby, w której zachodzi odwodnienie, winna pozostawać niezmienna.

Po wkropleniu już całej zawartości rozdzielacza, oddestylowujący eter staje się coraz bardziej zanieczyszczony alkoholem.

Dlaczego tak się dzieje? — pytasz.

Po prostu wyczerpał się już zapas kwasu etylosiarkowego.

Jak już mówiliśmy, synteza eteru przebiega dwustopniowo. W etapie pierwszym z alkoholu i kwasu siarkowego powstaje kwas etylosiarkowy. Właśnie wstępne ogrzewanie w kolbie alkoholu z H_2SO_4 miało na celu wytworzenie tego kwasu.

W drugim etapie syntezy rozpocząłeś powolne wkraplanie do kolby alkoholu. Wówczas to kwas etylosiarkowy, reagując z nadmiarem alkoholu, dawał eter i kwas siarkowy. Jasne się teraz staje, dlaczego tempo wkraplania alkoholu musi się odbywać „w takt'' oddestylowywania powstającego eteru.

— No dobrze — pytasz dalej — ale dlaczego do kolby nie mogę wkroplić jeszcze jednej porcji alkoholu?

Wkroplić oczywiście możesz, ale eteru już nie uzyskasz. Zapomniałeś przecież, że w pierwszym etapie syntezy obok kwasu etylosiarkowego powstaje też i woda. Jej to właśnie z czasem gromadzi się już tyle, że rozcieńczony nią kwas siarkowy traci swą agresywność, po prostu przestaje działać odwadniająco.

Dlatego też dalsze ogrzewanie (po wkraplaniu alkoholu) nie ma już wtedy sensu, bowiem będzie teraz oddestylowywał alkohol.

W celu oczyszczenia surowego eteru (zawiera on trochę porwanego kwasu siarkowego oraz alkoholu), wlej go do kolbki 0,5-litrowej, w której znajduje się wapno palone. Całość wytrząsaj kilkanaście minut, po czym z kolbki tej oddestyluj eter. Eter wrze w temperaturze

35,6°C, dlatego też kolbkę wstaw po prostu do naczynia z wodą ogrzaną do 50—60°C.

A teraz jeszcze jedna bardzo ważna sprawa. — **Eter możesz przechowywać tylko w bardzo małych i to do tego całkowicie napełnionych buteleczkach.** Buteleczki, jeżeli nie są wykonane ze szkła ciemnego, musisz szczelnie okleić ciemnym papierem lub pomalować na ciemno.

Pytasz: po co? Pod wpływem bowiem światła eter reaguje z tlenem z powietrza, tworząc bardzo niebezpieczne, gdyż wybuchowe nadtlenki. Nalanie eteru do pełna, a więc usunięcie powietrza oraz ciemne szkło, chronią eter przed działaniem tlenu i światła.

Teraz, mając już własny surowiec, możesz przystąpić do doświadczeń z eterem.

Eter a woda

Z doświadczenia na pewno wiesz, że eter wlany do wody, jako znacznie lżejszy, wypływa natychmiast do góry. Czy jednak obie te ciecze w sobie się rozpuszczają?

— Oczywiście, że nie — odpowiadasz. Przecież się rozdzielają.

No, nie wygłaszałbym na Twoim miejscu tak stanowczych sądów. Zresztą niech wyjaśni to doświadczenie.

Nalej kilkanaście kropli atramentu na szkiełko i odparuj go do sucha. Następnie do jednej probówki wlej 2—3 ml wody, a do drugiej tyle samo eteru. Z kolei zeskrob osad powstały po wyparowaniu wody z atra-

mentu i wrzuć po parę grudeczek do każdej z probówek. Osad wrzucony do wody rozpuszcza się natychmiast i zabarwia ją na kolor niebieski, natomiast eter pozostaje bezbarwny, a grudka spokojnie spoczywa na dnie. Dowodzi to, że barwnik zawarty w atramencie, w eterze się nie rozpuszcza.

Z kolei do probówki z zabarwionym już atramentem wodnym roztworem wlej nieco eteru, po czym całość silnie, kilkakrotnie wstrząśnij. Po ustaniu i rozdzieleniu warstw przekonasz się, iż górna warstwa, czyli ta eterowa, przybrała lekko niebieskawe zabarwienie. Zabarwienie to pochodzi stąd, iż w eterze rozpuściło się nieco wody, której poprzednio nadałeś kolor niebieski.

Możesz wykonać jeszcze jedno doświadczenie dobitnie świadczące o rozpuszczalności wody w eterze.— W parowniczce susz sproszkowany siarczan miedziowy, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, aż stanie się całkowicie biały. W tym czasie wstrząsaj przez parę minut w probówce 3—4 ml eteru z taką samą ilością wody. Po rozdzieleniu się warstw za pomocą pipetki przenieś eter do czystej i suchej probówki. Do probówki tej wsyp szczyptę dokładnie wysuszonego, a więc zupełnie białego siarczanu miedziowego. Po paru wstrząśnięciach zauważysz, iż siarczan miedziowy poczyna stawać się lekko niebieski. Jest to dowodem, że w eterze rozpuszczona była woda, która, jak wiesz, wywołuje natychmiast niebieszczenie białego $CuSO_4$.

Z doświadczeń tych wyciągnij praktyczny wniosek, iż pozornie niemieszające się ze sobą ciecze, w rzeczywistości mogą być w sobie nieco rozpuszczalne. Jest to

fakt bardzo ważny, o którym musisz zawsze pamiętać. Dlatego też do prac bardzo dokładnych trzeba koniecznie używać eteru odpowiednio odwodnionego.

Eter a tłuszcze

A teraz zapoznaj się z rozpuszczalnością tłuszczy w eterze. Z papieru zeszytowego wytnij pasek i posmaruj go obustronnie masłem lub smalcem, po czym wytrzyj, aby usunąć nadmiar tłuszczu. Następnie skrawek ten wprowadź do probówki i nalej do niej 2—3 ml eteru. Probówkę zamknij, po czym wstrząsaj przez parę minut. Eter wylej do osobnej probówki, a papierek zalej nową porcją 2—3 ml świeżego eteru. Podczas wstrząsania skrawka z drugą porcją eteru, łatwo zauważysz, iż z papieru znikną charakterystyczne ślady tłuszczu, a jednocześnie sam papier nie zmienił swej barwy ani wyglądu.

Z doświadczenia tego wynika, iż eter jest doskonałym rozpuszczalnikiem tłuszczy, z czego często korzystamy w praktyce, posługując się tym związkiem przy usuwaniu tłustych plam z papieru, a przede wszystkim z tkanin.

Warto tu jeszcze dodać, że eter usuwając tłuszcze, nie niszczy włókien roślinnych ani zwierzęcych.

Eter i ciepło parowania

Zacznij od bardzo prostego, lecz efektownego doświadczenia. — Na stole połóż duży korek (np. od termosu). Na jego poziomej powierzchni umieść 1—2 (ale nie wię-

cej) krople wody, po czym na te krople wody połóż cienkościenne szkiełko zegarkowe.

Z kolei na szkiełko nalej ok. 2—3 ml eteru, po czym zacznij lekko, lecz równomiernie dmuchać na powierzchnię tego rozpuszczalnika. Dmuchać musisz cierpliwie tak długo, aż cały eter wyparuje i ulotni się ze szkiełka. Zamiast dmuchania, do pracy można użyć suszarkę do włosów czy wentylatorek. Gdy szkiełko będzie już suche, weź je do ręki.

Ale co to? Do szkiełka przyczepił się korek.

Zaglądasz z boku i widzisz, że pomiędzy szkiełkiem a korkiem znajduje się cieniuteńka warstewka lodu.

Tak, dosłownie lodu i to w pokoju, gdzie temperatura wynosi 18—20°C.

Sprawcą zamarznięcia kropli wody na korku był oczywiście eter. Każda ciecz parując pobiera z otoczenia ciepło. Eter jest bardzo lotny, paruje szybko, a w dodatku jego parowanie przyspieszałeś jeszcze dmuchaniem. Odbierając ciepło z otoczenia, parujący eter tak silnie oziębił szkiełko, że aż zamarzła znajdująca się pod nim kropelka wody.

Weź teraz termometr i jego zbiorniczek owiń gazą lub cienkim płatkiem ligniny czy waty.

Nie dotykając zbiorniczka rtęci palcami, zanotuj wskazania termometru, po czym, posługując się pipetką, zwilż eterem wykonaną uprzednio osłonę zbiorniczka. Nie ruszając termometru obserwuj gwałtowny spadek jego wskazań, przy czym staraj się zanotować minimum wskazań.

Po godzinie zwilż osłonę termometru jeszcze raz ete-

rem, a następnie dmuchaj na nią silnie lub skieruj strumień powietrza z suszarki lub wentylatorka. Tym razem wskazania termometru będą jeszcze niższe. Zanotuj je znowu.

Nic zresztą nie ma tu dziwnego; dmuchanie przyspiesza przecież proces parowania. Toteż przy sprzyjających warunkach wskazania termometru mogą dojść do —15°C.

Stosunkowo bardzo duża lotność eteru, połączona z dużym ciepłem parowania sprawiają, że ciecz ta wchodzi w skład paliw służących do napędzania samozapłonowych mikrosilniczków spalinowych do modeli. Mieszanka służąca do napędu samozapłonowych silniczków modelarskich, ma zwykle skład następujący:

eter etylowy	33 ml,
benzyna ekstrakcyjna	34 ml,
olej rycynowy	33 ml.

Gdy silniczek ma pracować, a zwłaszcza gdy ma być uruchamiany w temperaturze poniżej 12°C, do powyższej mieszanki dodaje się 2—3 ml nafty.

Rola eteru w takiej mieszance polega na chłodzeniu silniczka. Odbywa się to oczywiście kosztem lotności i dużego ciepła parowania eteru.

Pewien niegroźny wypadek

W jednym z laboratoriów chemicznych miał miejsce taki oto wypadek. — Przy długim stole liczącym około 4 m, pracowało 2 laborantów. Na jednym końcu stołu pracował laborant odparowujący z łaźni wodnej roz-

twory eterowe. Drugi musiał w tym czasie wygiąć rurkę szklaną. Aby jednak zachować środki ostrożności, ustawił on palnik gazowy i trójnóg nie na stole, mimo że liczył on aż 4 metry długości, lecz jeszcze dalej na podłodze. I oto nagle, gdy zapalił zapałkę i zbliżył ją do palnika, nastąpiła eksplozja i ogień przeniósł się z podłogi na stół, a dalej po jego blacie, powodując zapalenie się eteru.

Na szczęście pożar szybko stłumiono za pomocą koca azbestowego zawsze przechowywanego w laboratorium i nie stwierdzono poważniejszych szkód.

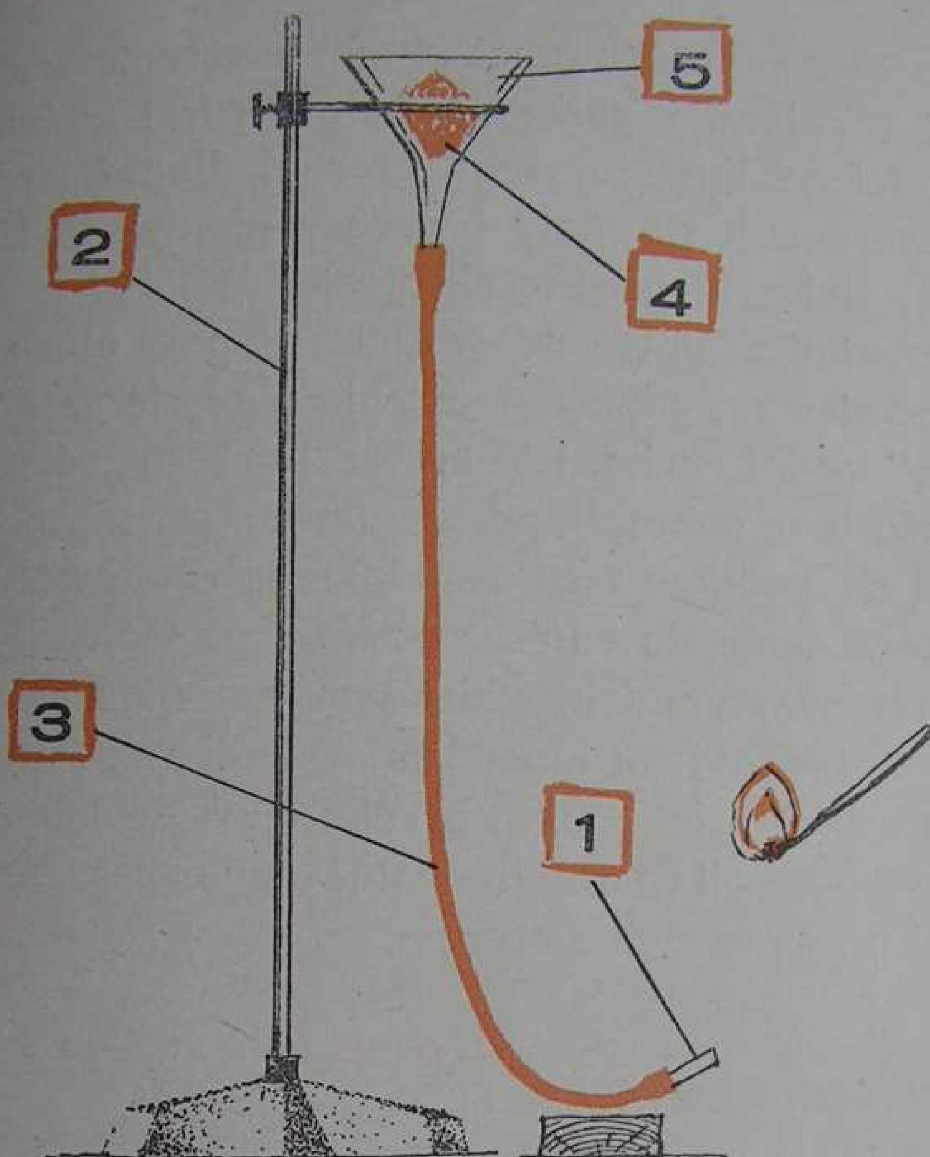
Zapewne wypadek ten jest dla Ciebie dziwny i niezrozumiały. Rozumujesz bowiem tak. — Eter jest związkiem palnym, ale jednocześnie i bardzo lotnym. Jakżeż więc ogień z podłogi mógł się przenieść na stół?

Cała tajemnica kryje się we właściwościach par eteru. Związek ten jest rzeczywiście bardzo lotny, gdyż wrze — jak wiesz — w temperaturze 34,6°C, ale wbrew przypuszczeniom, pary eteru są cięższe od powietrza i nie unoszą się do góry, lecz „spływają" w dół.

Zresztą sprawdźmy to doświadczalnie.

Przedłuż nóżkę lejka metrowym kawałkiem węża gumowego i w jego drugim końcu osadź cienką 2—3 mm rurkę szklaną. Lejek umocuj w pierścieniu na statywie, a wąż gumowy skieruj do dołu, a następnie w bok, tak jak na rysunku obok. Weź kawałek waty, zwilż ją lekko, ale powtarzam — lekko eterem i włóż do czaszy lejka.

Uwaga: Ostrzegam, że wata nie może być nadmiernie napojona, tak aby eter w żadnym przypadku nie spływał kroplami do rurki gumowej.



1 RURKA SZKLANA ⌀ 2—3 mm

2 STATYW

3 WĄŻ GUMOWY DŁUGOŚCI OKOŁO 1 m

4 WATA LEKKO ZWILŻONA ETEREM

5 LEJEK

Po 2—3 minutach od chwili umieszczenia waty w lejku, zbliż zapaloną zapałkę do wylotu rurki szklanej. W zależności od ilości użytego eteru i długości rurki, u jej wylotu zapali się mały świecący płomyk bądź też usłyszymy słabą, niegroźną eksplozję.

Doświadczenie to udowadnia, iż pary eteru są cięższe od powietrza, gdyż zamiast ulatniać się w górę, „spływają" w dół rurką. Rozumiesz już teraz, dlaczego w laboratorium nastąpił pożar. Pary eteru „spływały" ze stołu na podłogę i tu zapalone spowodowały eksplozję i przerzucenie się ognia z podłogi na stół.

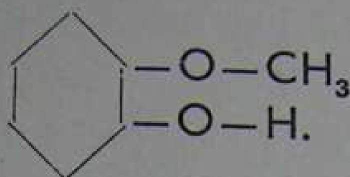
Opisany wypadek widziałem na własne oczy, gdy byłem studentem i mocno mi zapadł w pamięć. Opisuję Ci go dzisiaj, bo jestem przekonany, że lepiej niż suche zakazy pozwoli Ci on zrozumieć niebezpieczeństwo, które grozi przy pracach z eterem.

Wykrywaine eterów

Na zakończenie warto jeszcze chwilę poświęcić sprawom analitycznym, a więc czym i jak wykrywać etery.

Niestety, najpospolitszy z eterów, czyli dobry Twój znajomy, eter etylowy nie daje żadnych specyficznych reakcji analitycznych. Ponieważ jednak odznacza się on charakterystycznymi właściwościami fizycznymi, rozpoznajemy go bez większych trudności po zapachu, lotności i bardzo niskiej temperaturze wrzenia.

Z powodzeniem natomiast wykryć możesz eter metylowy pirokatechiny. Jest to związek o wzorze:



Tylko nie rób takiej przerażonej miny. Surowiec niezbędny do doświadczenia, wbrew pozorom, będzie zupełnie łatwo dostępny. Mało tego, będziesz go wykrywać w całym zespole różnych jeszcze innych związków organicznych.

Otóż eter metylowy pirokatechiny, zwany potocznie gwajakolem, znajduje szerokie zastosowanie w medycynie jako doskonały środek wykrztuśny. Wystarczy więc zajrzeć do apteczki domowej i poszukać syropu na kaszel o nazwie syrop gwajazylowy.

W skład tego lekarstwa wchodzi m.in. i gwajakol. Weź 3 ml tego syropu, dodaj do tego 5 ml eteru etylowego i całość długo wstrząsaj. Zabieg ten ma na celu oddzielenie gwajakolu od składników barwnych, które by nam zamaskowały również barwną reakcję analityczną.

Ponieważ gwajakol znacznie lepiej rozpuszcza się w eterze niż woda, przez wytrząsanie syropu z eterem większość interesującego Cię związku przejdzie właśnie do eteru. Zebrane tak wyciągi eterowe wlej do rozdzielacza.

Po spuszczeniu dolnej warstwy wodnej roztwór eterowy przenieś do parowniczki, a tę z kolei wstaw do naczynia z gorącą wodą. W ten sposób odparowujesz eter. Nie zapominajmy jednak zachować odpowiednich środków ostrożności.

Pozostałości po odparowaniu eteru rozpuść w 10 ml

alkoholu etylowego i już możesz przystąpić do wykrywania gwajakolu.

Do 1 ml alkoholowego roztworu gwajakolu dodaj parę kropel chlorku żelazowego, $FeCl_3$. Zapamiętaj tę reakcję. — Oto pierwsze krople $FeCl_3$ barwią roztwór na **niebiesko,** zaś większe ilości $FeCl_3$ barwią roztwór na **zielono.**

Odrobinę gwajakolu (po odparowaniu alkoholu) ogrzewaj z paru kroplami stężonego kwasu azotowego, HNO_3. Pojawi się czerwony produkt rozpuszczalny w wodzie i alkoholu etylowym. Jeżeli jednak produkt ten rozpuścisz w eterze i rozpuszczalnik ten zaczniesz powoli odparowywać, to strącą się małe, brązowe, błyszczące kryształki.

Drugim naturalnym i łatwym do uzyskania źródłem gwajakolu jest kreozot. Jest to żółta lub brunatna oleista ciecz, stanowiąca mieszaninę gwajakolu z fenolami. Kreozot otrzymywany jest podczas destylacji smoły drewna bukowego. Stanowi frakcję wrzącą w temperaturze 205—220°C. Kreozot odznacza się swoistym przenikliwym zapachem i piekącym smakiem.

Ze zdobyciem surowca do badań i tym razem nie będziesz miał większego kłopotu. Jeśli nie w domowej apteczce, to w aptece znajdziesz buteleczki niemile pachnącego i równie niemile smakującego syropu na kaszel, tzw. syropu kreozotowego.

Oprócz kreozotu syrop taki zawiera jeszcze roztwór cukru oraz mały dodatek olejku miętowego. Obie te substancje nie będą Ci jednak zupełnie przeszkadzać w wykryciu gwajakolu.

Weź 2—3 ml syropu kreozotowego i rozcieńcz go 10 ml

alkoholu etylowego. Do paru mililitrów takiego roztworu dodawaj po kropli wodny roztwór chlorku żelazowego, $FeCl_3$. Całość od razu zabarwi się na zielono, a następnie, po dodaniu już większej ilości $FeCl_3$, na czerwonobrunatno.

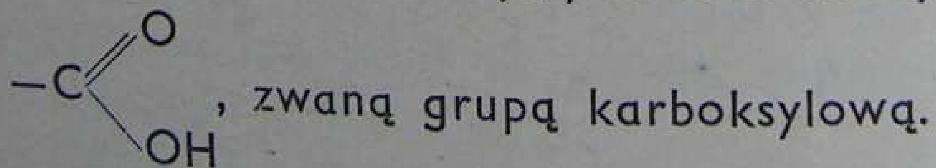
Na zakończenie tego długiego rozdziału przypominam Ci o konieczności umycia szkła i w ogóle zrobienia generalnych porządków.



10. KOLEJ NA KWASY

Po alkoholach, aldehydach, ketonach i eterach przyszła teraz kolej na kwasy.

Zatrzymamy się więc teraz przy rodzinie związków organicznych, zawierających charakterystyczną grupę


$-C\begin{matrix} {}^{\nearrow O} \\ {}_{\searrow OH} \end{matrix}$, zwaną grupą karboksylową.

Jak przystało na zacną rodzinę związków organicznych, rodzina kwasów jest nad wyraz liczna, gdyż oprócz rodów głównych posiada niezliczone wprost ilości krewniaków, powinowatych i pociotków.

Grupa karboksylowa $-\mathrm{C}\begin{array}{l} /\!\!/ \mathrm{O} \\ \backslash \mathrm{OH} \end{array}$ ogólnie biorąc charakterystyczna jest dla związków zwanych kwasami organicznymi. Ponieważ grupa ta może być obecna w cząsteczkach różnych związków organicznych, stąd też i liczebność tej rodzinki. Jej główne rody to kwasy alifatyczne i aromatyczne. Z kolei rody alifatycznych i aromatycznych składają się z rodzin kwasów jedno- i wielokarboksylowych, nasyconych, nienasyconych itd. Jeżeli z kolei kwasy zawierają jeszcze grupę chlorowcową czy też aminową (chlorowcokwasy, aminokwasy itd.), wówczas mamy do czynienia z owymi krewnymi, kuzynami i pociotkami.

Zgodnie z naszym zwyczajem, postaramy się poznać tylko ciekawszych przedstawicieli rodziny kwasów.

Zaczynamy od tłuszczowych

Przyznać trzeba, że nazwa jest dość dziwna. Trudno się przecież dopatrzyć jakiegoś podobieństwa pomiędzy kwasem-octem a dajmy na to tłuszczem-masłem czy margaryną. A jednak, jak zaraz się przekonasz, pokrewieństwo takie istnieje i to bardzo bliskie.

Pierwszym przedstawicielem rodziny kwasów tłuszczo-

wych jest najmniejszy z nich, kwas mrówkowy $H-C\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown OH\end{smallmatrix}$,

następnie idzie kwas octowy $H_3C-C\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown OH\end{smallmatrix}$, dalej pro-

pionowy $H_3C-CH_2-C\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown OH\end{smallmatrix}$, a wreszcie mamy kwas

masłowy $H_3C-CH_2-CH_2-C\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown OH\end{smallmatrix}$.

Jest już więc uchwycony pierwszy rys pokrewieństwa. Oto zarówno kwas octowy, jak też i masłowy należą do jednej rodziny wywodzącej się niejako z szeregu homologicznego węglowodorów nasyconych. Co więcej, zwyczajowa nazwa kwasu $C_3H_7C\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown OH\end{smallmatrix}$ wybitnie świadczy, iż wykryto go właśnie w maśle.

O kwasie mrówkowym

Związek ten o wzorze $HC\begin{smallmatrix}\diagup\!\!\diagup O\\ \diagdown OH\end{smallmatrix}$ otrzymać można przez utlenianie alkoholu metylowego. Niestety reakcja ta nie jest wcale prosta do przeprowadzenia, więc jej opisu podawać nie będę.

Aby jednak wykonać szereg ciekawych doświadczeń, musisz postarać się o niewielkie ilości tego kwasu. Istnieją przed Tobą takie oto możliwości:

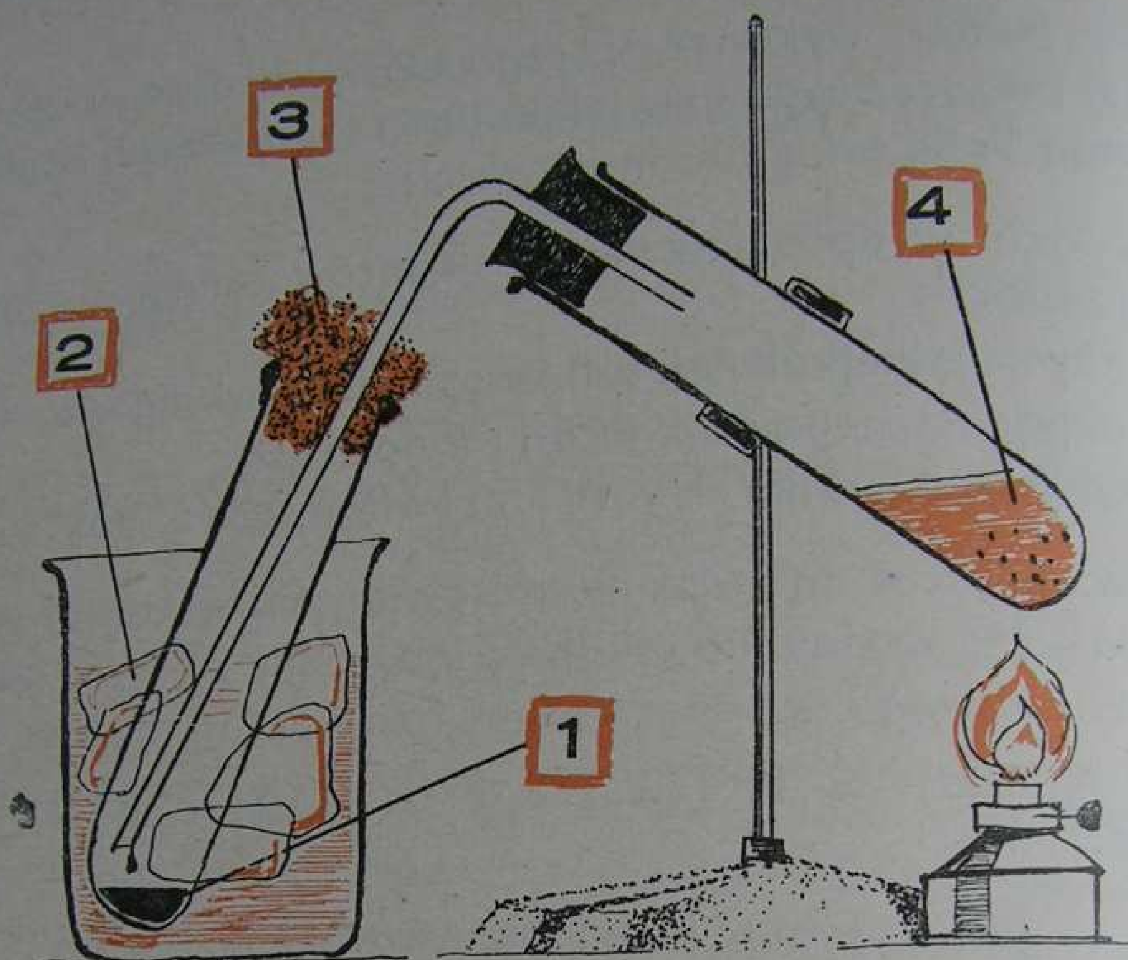
– nabycie w aptece tzw. kwasu mrówczanego do nacierań,
– nabycie jakiejkolwiek soli kwasu mrówkowego, a więc np. popularnego mrówczanu sodowego,
– wyekstrahowanie kwasu mrówkowego z pokrzyw.

Tzw. spirytus mrówczany stosowany do nacierań stanowi 1–2% wodny lub alkoholowo-wodny roztwór kwasu mrówkowego. A więc takim roztworem możesz się już bezpośrednio posługiwać przy wykonywaniu doświadczeń.

A oto, jak otrzymać kwas mrówkowy z jego soli.

Do probówki wsyp niewielką ilość mrówczanu sodu, ok. 2 g, dodaj kilka mililitrów rozcieńczonego kwasu siarkowego, a następnie probówkę zamknij korkiem, przez który przechodzi zgięta rurka. Zawartość probówki lekko ogrzej płomieniem palnika, a wydzielające się pary kwasu mrówkowego zbieraj w drugiej probówce chłodzonej zimną wodą. Niezbędną do tego aparaturę widzisz na rysunku s. 186. Po zebraniu, a właściwie oddestylowaniu ok. 1 ml kwasu zgaś palnik.

Z kolei, jeżeli surowcem ma być pokrzywa, do 0,5 l kolbki nasyp do pełna drobno pokrojoną pokrzywę, po czym zalej ją 150 ml odbarwionego denaturatu. Kolbkę zamknij chłodnicą zwrotną, po czym ogrzewaj na łaźni wodnej do temp. 40–50°C przez 20 minut. Następnie



1 KWAS MRÓWKOWY

2 MIESZANINA OZIĘBIAJĄCA

3 KŁĘBEK WATY

4 ROZCIEŃCZONY KWAS SIARKOWY + ~2 g MRÓWCZANU SODOWEGO

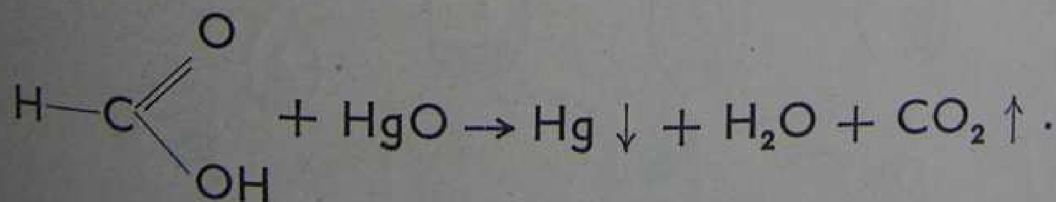
alkoholowy wyciąg z pokrzyw przelej do kolbki destylacyjnej. Zawiera on wyekstrahowany z pokrzywy chlorofil, jak też i kwas mrówkowy. Teraz musisz oddestylować alkohol, a wówczas w pozostałości liczącej 10—20 ml otrzymasz paroprocentowy rozwór kwasu mrówkowego.

Temperatura wrzenia kwasu mrówkowego wynosi ok. 100°C, zaś alkoholu etylowego — 78°C, a więc zatężenie roztworu nie nastręczy Ci większych trudności. Niestety uprzedzam Cię z góry, iż tak otrzymany kwas mrówkowy będzie silnie zanieczyszczony. Oczyścić go możesz we własnym zakresie, ale wymagać to będzie sporego nakładu pracy. Mianowicie przez dodanie chlorku wapnia przeprowadzisz kwas mrówkowy w trudno rozpuszczalną w wodzie sól — mrówczan wapnia. Sól tę odsączysz, przemyjesz wodą, wysuszysz, po czym umieścisz w kolbie, dodasz kwas solny i oddestylujesz tworzący się kwas mrówkowy.

A teraz parę doświadczeń z kwasem mrówkowym.

Zacznijmy od poznania jego właściwości redukujących, gdyż na tym właśnie opiera się wiele metod analitycznych.

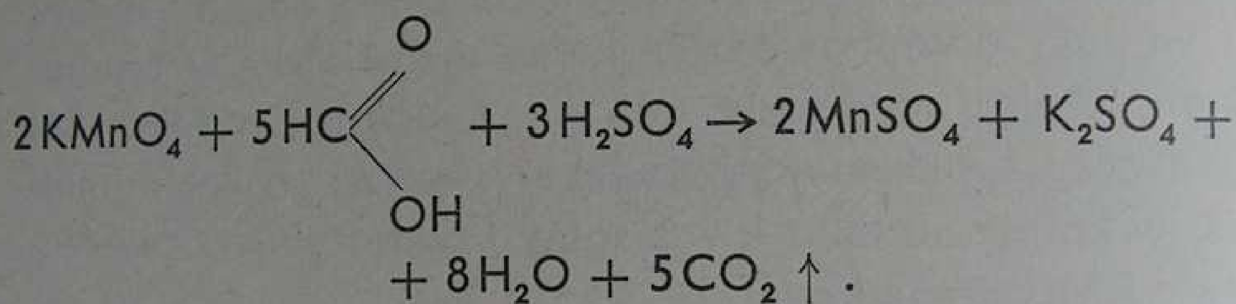
Do 1 ml rozcieńczonego kwasu mrówkowego wsyp 2 g żółtego tlenku rtęciowego HgO. Po wymieszaniu i przesączeniu otrzymasz klarowny roztwór, z którego w miarę ogrzewania wydziela się CO_2 i metaliczna rtęć.


$$H-C(=O)OH + HgO \rightarrow Hg\downarrow + H_2O + CO_2\uparrow .$$

Tak więc tlenek rtęci uległ redukcji, zaś kwas mrówkowy — utlenieniu.

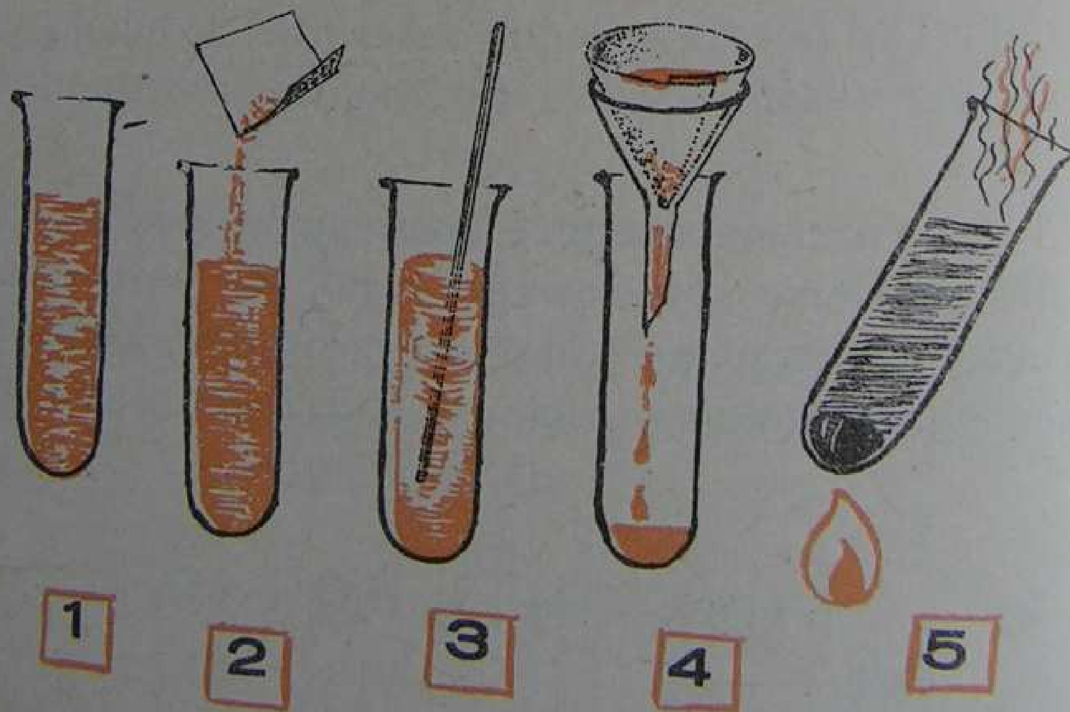
Do probówki wlej 3—4 ml roztworu kwasu mrówkowego, zakwaś go 2—3 kroplami kwasu siarkowego, H_2SO_4, po czym małymi porcjami wlej 2 ml bardzo rozcieńczonego wodnego roztworu $KMnO_4$. Całość wstrząśnij, aby wymieszać, po czym ostrożnie ogrzej. Ogrzewaniem przyspieszysz proces redukcji, dzięki czemu fioletowy poprzednio roztwór ulega odbarwieniu.

Zachodzącą w probówce reakcję tak zapisz w swoim dzienniku:



$$2KMnO_4 + 5HC\begin{matrix} \nearrow O \\ \searrow OH \end{matrix} + 3H_2SO_4 \rightarrow 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O + 5CO_2 \uparrow .$$

I tym razem zaszedł proces utleniania kwasu.



Do czystej i suchej probówki wlej 2—3 ml rozcieńczonego roztworu azotanu srebra, $AgNO_3$, po czym dodawaj kroplami wodorotlenek amonowy, NH_4OH, tak długo, aż strącający się początkowo osad ulegnie rozpuszczeniu.

Tu przypominam: unikaj nadmiaru NH_4OH.

Do tak otrzymanego amoniakalnego roztworu tlenku srebra dodaj 1 ml roztworu kwasu mrówkowego i całość ogrzewaj.

Ale co to? — spotkało Cię rozczarowanie.

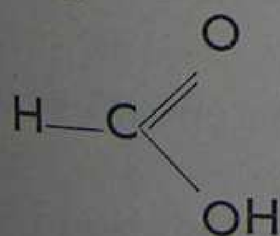
Jako „wtajemniczony'' już nieco w reakcje chemiczne, podgrzewając amoniakalny roztwór tlenku srebra, oczekiwałeś powstania pięknego lustra srebrowego. Tymczasem zamiast lustra na ściankach i dnie probówki zebrał się jakiś czarny osad.

Jest nim na pewno metaliczne srebro. A więc, jak widzisz, redukcja srebra nastąpiła, z tym jednak, iż zamiast lśniącego lustra utworzył się czarny osad.

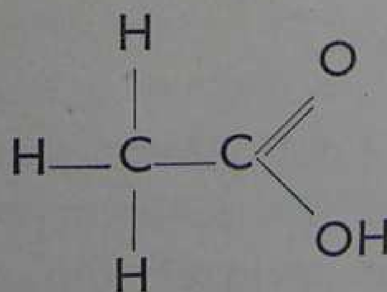
Zapamiętaj dobrze opisane reakcje, gdyż są one charakterystyczne tylko dla kwasu mrówkowego, co właśnie wykorzystujemy do jego wykrywania.

A dlaczego to pozostałe kwasy tłuszczowe reakcji takich dawać nie mogą? — pytasz.

Zanim odpowiem na to bardzo zresztą istotne pytanie, rzuć okiem na strukturalne wzory kwasu mrówkowego i octowego:

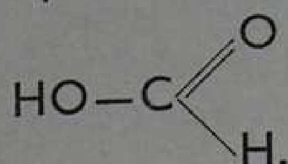


kwas mrówkowy

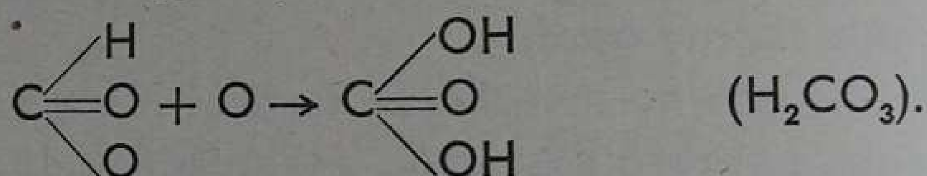


kwas octowy

Oto kwas mrówkowy tym różni się od wszystkich swoich braci z rodziny kwasów tłuszczowych, iż węgiel grupy karboksylowej jest związany nie z rodnikiem, lecz wprost z atomem wodoru. Dlatego też naszego bohatera możemy do pewnego stopnia uznawać za aldehyd



Właśnie dzięki tej specyficznej budowie z całej wielkiej rodziny tylko kwas mrówkowy ulega bardzo łatwo utlenieniu, czyli wykazuje właściwości redukujące. Kwas mrówkowy, podobnie jak i aldehyd, może się utleniać dając kwas węglowy.



kwas węglowy

Kwas ten jest bardzo nietrwały, ulega rozkładowi na CO_2 i H_2O. Natomiast we wszystkich dalszych już kwasach tłuszczowych grupa karboksylowa jest związana z jakimś rodnikiem, przez co nie mogą występować tak charakterystyczne dla aldehydów właściwości redukujące.

Następny z braci

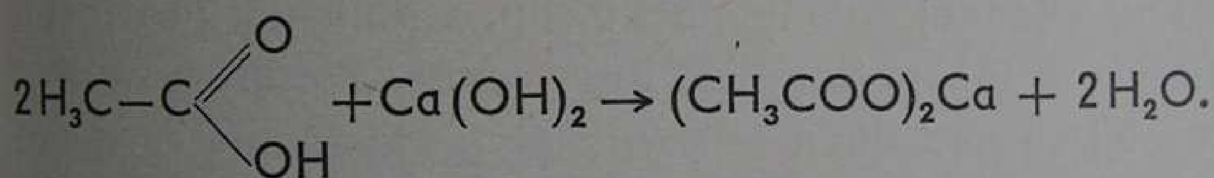
Jak pewno się domyślasz, naszym następnym obiektem zainteresowania będzie kwas octowy.

Spróbuj teraz związek ten otrzymać metodą, która

była znana i stosowana dawniej i to przez długie dziesiątki lat.

Oto w ochłodzonych produktach, otrzymywanych podczas suchej destylacji drewna, obecna jest niewielka ilość kwasu octowego. W celu jego wyodrębnienia do wodnej warstwy destylatu dodawano wodorotlenek wapniowy, $Ca(OH)_2$. W wyniku zachodzącej reakcji powstawał słabo w wodzie rozpuszczalny osad octanu wapniowego, $Ca(C_2H_3O_2)_2$.

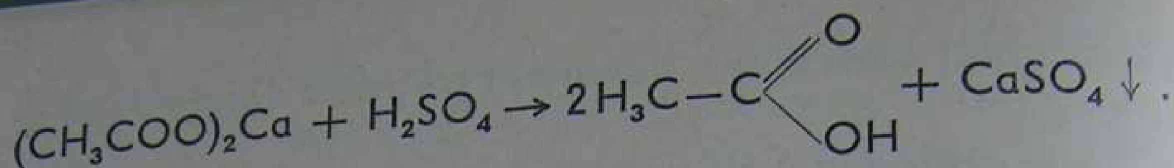
Właśnie od tego stadium rozpoczniesz Ty swoją pracę. Do 0,5 l zlewki odważ 25 g zawiesiny wodorotlenku wapniowego $Ca(OH_2)$, po czym dodaj 250 ml 5% kwasu octowego, czyli rozcieńczonego 1:1 popularnego octu spożywczego. Następuje zwykła reakcja zobojętniania, w wyniku której otrzymasz sól, octan wapniowy:



$$2H_3C-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{matrix} + Ca(OH)_2 \rightarrow (CH_3COO)_2Ca + 2H_2O.$$

Po dokładnym wymieszaniu i przereagowaniu, całość przenieś do kolby destylacyjnej i wlej jeszcze 35 ml 20% H_2SO_4.

Po dodaniu kwasu siarkowego kolbę postaw na trójnogu, zamknij ją korkiem, połącz z chłodnicą wodną i rozpocznij ogrzewanie. Pod wpływem działania kwasu siarkowego w kolbie rozpoczyna się zwykła reakcja podwójnej wymiany. Oto octan wapniowy ulega rozkładowi, przechodząc w nierozpuszczalny siarczan wapniowy, $CaSO_4$. Reakcji tej towarzyszy powstanie wolnego kwasu octowego.

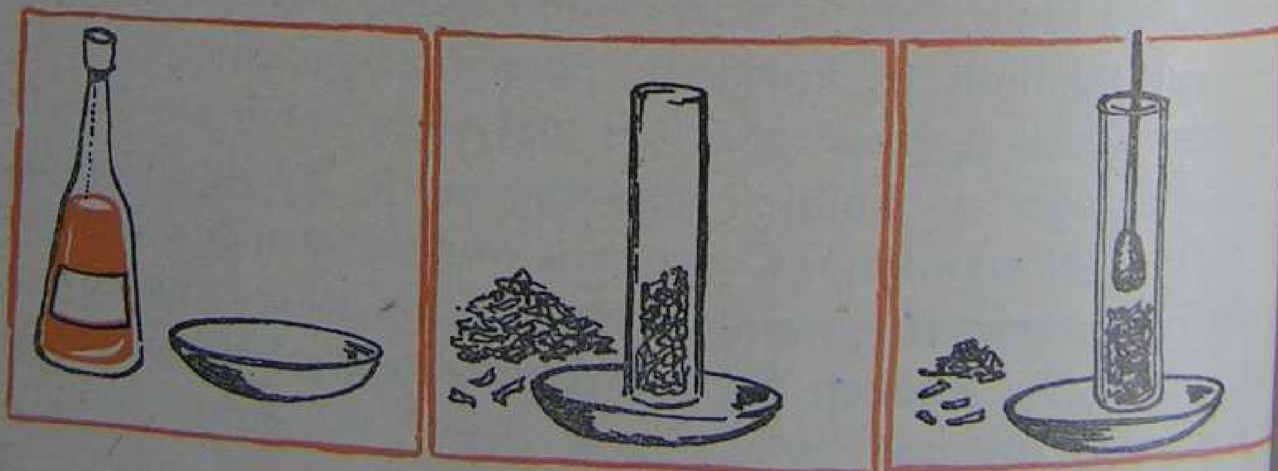


$$(CH_3COO)_2Ca + H_2SO_4 \rightarrow 2\,H_3C{-}C\begin{matrix} {}^{\diagup\!\!\diagup}O \\ {}_{\diagdown}OH \end{matrix} + CaSO_4 \downarrow .$$

W miarę ogrzewania, gdy temperatura zawartości kolby osiągnie już 118°C, do chłodnicy poczną uchodzić i tam się skraplać pary kwasu octowego. Tak otrzymany kwas octowy, od metody otrzymywania, zwano octem drzewnym. Jeszcze 50—60 lat temu była to jedyna przemysłowa metoda otrzymywania stężonego 70—80% kwasu octowego.

Jeżeli masz możność zdobycia paru garści wiórek drewna bukowego, to możesz przystąpić do otrzymania kwasu octowego jeszcze inną metodą, również znaną i to już od wieków.

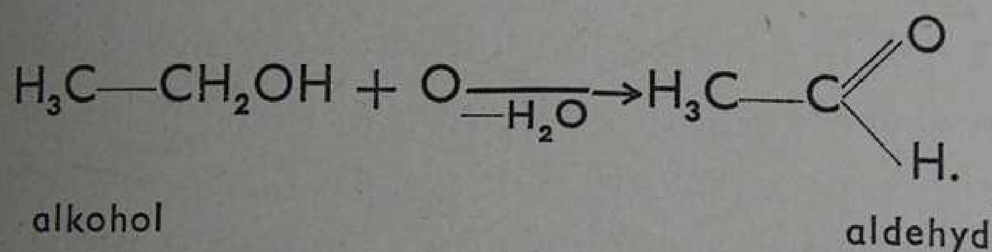
Możliwie szeroką rurę szklaną długości 50—80 cm zamknij z jednej strony siatką, np. z polichlorku winylu, polietylenu lub poliamidu. Rurę ustaw pionowo w ciepłym miejscu nad dużą parowniczką. Następnie rurę napełnij silnie ubitymi wiórkami bukowymi, po czym do rury wkropl od góry dosłownie po kropli 200 ml dowolnego wina owocowego. Gdy cała już objętość wina spłynie

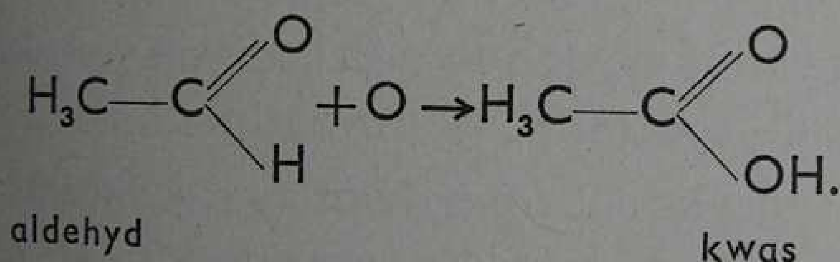


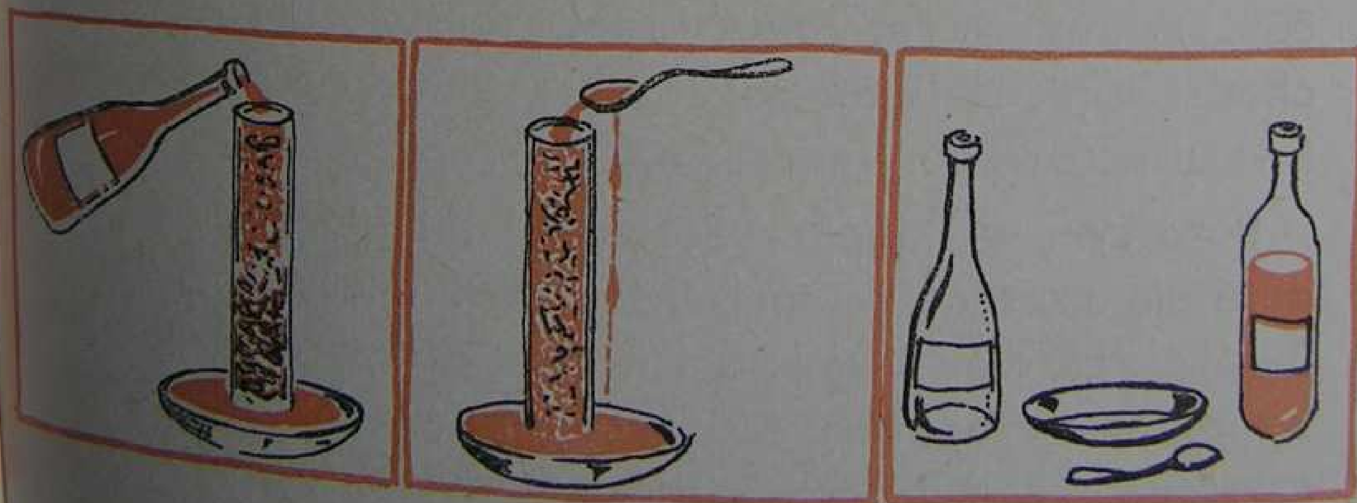
przez kolumnę do parowniczki, ciecz ponownie wkropl od góry. Postępując w ten sposób musisz ciecz przepuszczać przez kolumnę z wiórkami co najmniej 20 razy. Już po 3—4-krotnym przepłynięciu przez warstwę wiórek wino wyraźnie skwaśnieje, co możesz nawet wykryć nie tylko smakiem, ale i papierkiem wskaźnikowym.

Oczywiście, że opisana metoda jest żmudna i tak — prawdę mówiąc — „niedzisiejsza'', ale właśnie dzięki swej wielkiej prostocie stosowana była przez ludność wiejską jeszcze podczas ostatniej wojny.

Chemizm tej metody jest bardo prosty. Oto alkohol etylowy zawarty w winie ulega utlenieniu tlenem z powietrza, początkowo do aldehydu, a następnie do kwasu:







— Jakaż jest więc rola wiórek w tym procesie, które w dodatku muszą być koniecznie z drewna bukowego? — pytasz.

Otóż na tym właśnie gatunku drewna najczęściej i najchętniej rozwijają się obecne zawsze i wszędzie w powietrzu zarodki bakterii zwanych *Mycoderma aceti*. One to właśnie są niezbędnym katalizatorem utleniania alkoholu na kwas, procesu zwanego alkoholooksydazą.

Gdybyś bowiem użył sterylizowane surowce i sam proces fermentacji chciał przeprowadzić w idealnie jałowym powietrzu, nic by z tego nie wyszło. Po prostu fermentacja by nie zaszła.

Widzę, że kiwasz z niedowierzaniem głową.

Dobrze, dam Ci więc inny, konkretny dowód.

W Ameryce Południowej, np. w Brazylii czy Argentynie, mleko się nie zsiada. Dlaczego? Bo w powietrzu brak tam bakterii koniecznych do kwaszenia się mleka. W krajach tych pije się kefir czy jogurt, do których wytwarzania mleczarnie hodują specjalnie odpowiednie bakterie.

W praktyce spotykamy się z dwoma stężeniami kwasu octowego — 10% tzw. ocet do marynat oraz roztwór 80% zwany octem lodowatym. Ta ostatnia nazwa pochodzi stąd, iż temperatura krzepnięcia 80% roztworu kwasu octowego wynosi 16,6°C.

Poza tym w sklepach z artykułami spożywczymi znajduje się czasem w sprzedaży tzw. ocet winny. Jest to 3—4% roztwór kwasu octowego otrzymywanego przy współudziale bakterii z tańszych gatunków win. Oprócz czystego kwasu octowego ocet winny zawiera nieco

pośrednich produktów fermentacji, które mu nadają miły smak i zapach.

Spróbujmy więc podsumować metody produkcji kwasu octowego. Najstarszą, przemysłową metodą była reakcja kwasu siarkowego z octanem wapniowym. Natomiast na użytek spożywczy od wieków już wytwarzano ocet przez fermentację alkoholu.

Na tropach kwasu octowego

Umiesz więc już, niczym alchemik, otrzymywać kwas octowy. Warto więc przejść do poznania metod identyfikacji tego kwasu, jak też i jego soli, czyli octanów.

Z góry muszę Cię jednak uprzedzić, iż nie będzie to łatwa sprawa, a to z uwagi na bardzo specyficzne odczynniki. Mianowicie do wykonania zupełnie pewnych analitycznych oznaczeń kwasu octowego i jego pochodnych konieczne są takie odczynniki, jak azotan lantanu, $La(NO_3)_2$, bezwodnik kwasu arsenawego, As_2O_3, lub mrówczan uranylu, $UO_2(HCOO)_2$.

Dlatego z konieczności ograniczę się do metod może nie tak dokładnych i pewnych, ale za to łatwych do wykonania przy zastosowaniu powszechnie dostępnych odczynników.

Metoda z solami Fe^{3+}

Do 5 ml wody dodaj 2—3 krople kwasu octowego, po czym dolej 1 ml 10% wodnego roztworu $FeCl_3$ lub dowolnej innej soli żelaza trójwartościowego.

Z chwilą dodania $FeCl_3$ wystąpi od razu czerwone zabarwienie. Jest ono charakterystyczne dla reakcji kwasu octowego i octanów z jonami Fe^{3+}. Jeżeli teraz taki czerwony roztwór ogrzejesz, to po pewnym czasie zmętnieje, po czym wytrąci się osad soli zasadowych.

Opisana reakcja nie jest jednak zbyt czuła i możesz ją stosować tylko do badania bezbarwnych roztworów.

Metoda estrowa

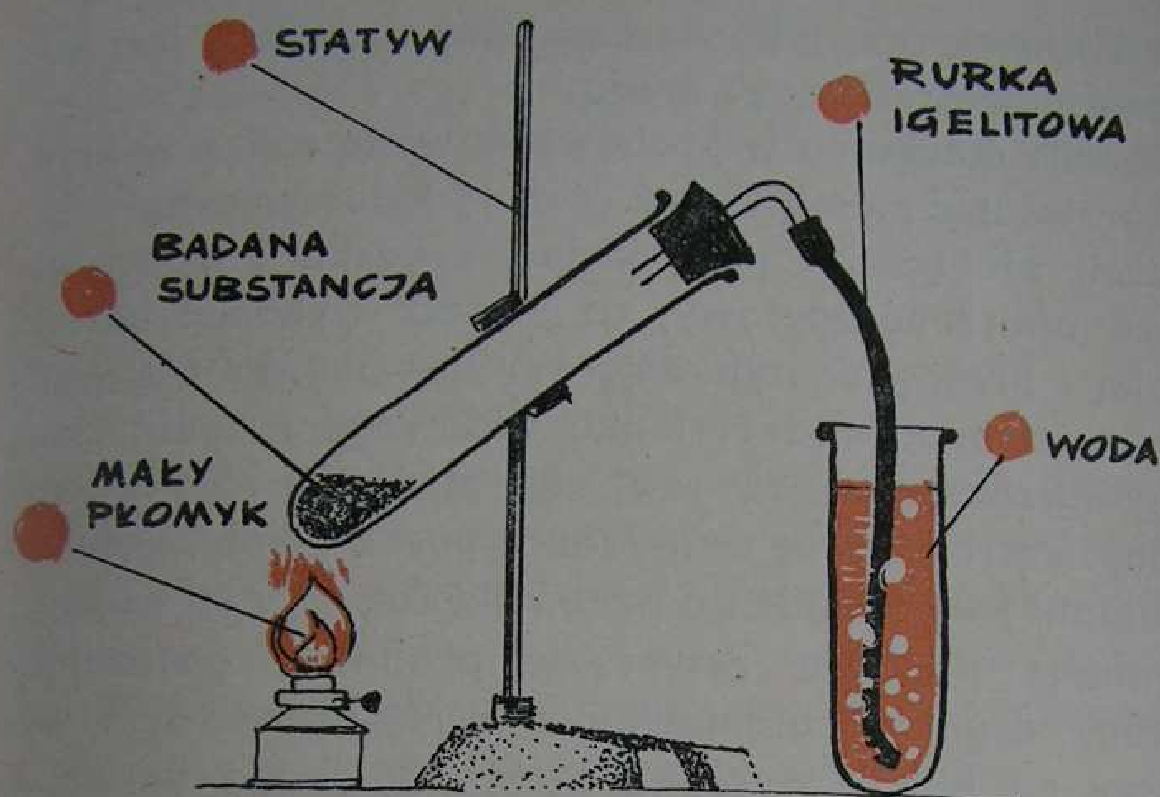
Do małej erlenmajerki wlej 6 ml alkoholu etylowego 3 ml stężonego kwasu siarkowego, po czym dodaj 1 ml roztworu badanego na zawartość kwasu octowego. Dla nabrania wprawy do badań radzę użyć najpierw bardzo rozcieńczony ocet.

Po zmieszaniu naczyńko ogrzewaj przez 10 minut na łaźni wodnej. Gdy roztwór w zamkniętym naczyńku ostygnie, poczujesz wyraźny, charakterystyczny zapach estru, octanu etylowego. Zapach ten będzie jeszcze wyraźniejszy, jeżeli ostudzony już roztwór wylejesz z naczyńka do parowniczki z zimną wodą.

Metoda acetonowa

Do malutkiej parowniczki wsyp 4 g węglanu wapniowego, $CaCO_3$, po czym polej go 1 ml badanej cieczy (w Twoim przypadku rozcieńczonym roztworem octu).

Zawartość parowniczki wymieszaj, **postaw na łaźni wodnej** i odparuj do sucha.



Jeżeli natomiast badana na zawartość kwasu octowego substancja jest ciałem stałym (np. octan ołowiu czy miedzi), wówczas mieszamy ją w stosunku 1:4 z suchym tlenkiem wapniowym, CaO.

Suchą substancję przenieś do małej probówki zamocowanej lekko ukośnie w łapce statywu. Wylot probówki zamknij korkiem, przez który przechodzi cienka rurka szklana. Na rurkę tę naciągnięty jest wąż gumowy, którego drugi koniec tkwi w probówce napełnionej 5 ml wody. Aparaturę niezbędną do wykonania tego doświadczenia widzisz na rysunku.

Rozpocznij bardzo powolne ogrzewanie małym płomykiem dna probówki. Na skutek ogrzewania zachodzi znany Ci już termiczny rozkład wytworzonego tam poprzednio octanu wapniowego, przy czym powstaje ace-

ton. Związek ten, jako bardzo lotny, uchodzi i jest pochłaniany w probówce z wodą.

Obecność acetonu w probówce z wodą radzę wykryć, wykorzystując znaną Ci już reakcję jodoformową.

Jeżeli zdobędziesz parę kropel związku o nazwie aldehyd o-nitrobenzoesowy, to możesz wykonać bardzo szybką i prostą identyfikację par acetonu. W 6% wodnym roztworze wodorotlenku sodowego rozpuść aldehyd o-nitrobenzoesowy tak, aby otrzymać roztwór nasycony. W roztworze tym zanurz pasek bibuły, zwiń go w rulonik i wprowadź do probówki tuż przy jej wylocie.

Podczas prażenia zawartości probówki powstający aceton, reagując z aldehydem o-nitrobenzoesowym, wytworzy na bibule wyraźną niebieską plamę barwnika indygo.

Spróbuj, ale już teraz samodzielnie, jedną z podanych



metod bądź też wszystkimi kolejno wykryć obecność kwasu octowego np. w zalewie ogórków konserwowych oraz soku kwaszonej kapusty. Ciekawe, jakie otrzymasz wyniki?

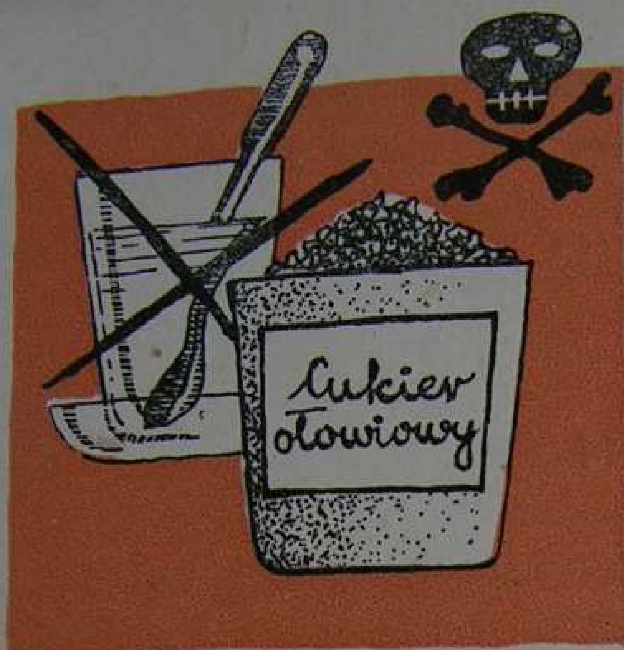
SŁÓW PARĘ O OCTANACH

Jak łatwo się domyśleć już z samego tytułu, zajmiemy się teraz swoistymi mieszańcami, to znaczy nieorganicznymi solami kwasu octowego. Ogólna metoda ich otrzymywania polega na rozpuszczeniu w kwasie octowym tlenków metali lub też zobojętnieniu kwasu octowego odpowiednimi wodorotlenkami czy węglanami.

W Twojej codziennej pracy domowo-laboratoryjnej największe znaczenie posiadają octany ołowiu i miedzi. Pierwszy z nich używany jest do wytwarzania doskonałych impregnatów do tkanin, drugi zaś pozwala nam nadawać wyrobom metalowym piękny wygląd starej miedzi pokrytej patyną.

Octan ołowiawy, $Pb(O_2CCH_3) \cdot 3H_2O$

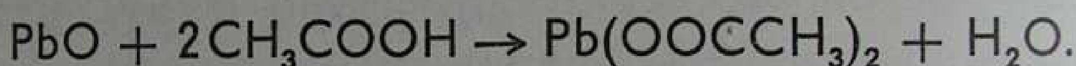
Związek ten tworzy bezbarwne kryształy doskonale rozpuszczalne w wodzie. Z uwagi na podobieństwo do kryształów cukru oraz słodkawy smak, octan ołowiawy zwany był dawniej cukrem ołowianym. Proszę Cię usilnie, nazwy tej nie bierz dosłownie, gdyż octan ołowiawy, **jak zresztą i wszystkie sole tego metalu są trucizną dla organizmu ludzkiego.**



A oto przepis na otrzymanie octanu ołowiawego.

Niezbędnymi surowcami są: żółty tlenek ołowiu, PbO, zwany glejtą oraz kwas octowy.

Do parowniczki porcelanowej, ustawionej na łaźni wodnej wlej 25 ml 30% kwasu octowego, a gdy się już ogrzeje, dodawaj małymi porcjami 13 g PbO. Zachodzącą w parowniczce reakcję zapisać możesz równaniem



$$PbO + 2CH_3COOH \rightarrow Pb(OOCCH_3)_2 + H_2O.$$

Zawartość parowniczki musisz stale mieszać, a gdy już cały tlenek ołowiu ulegnie rozpuszczeniu, roztwór na gorąco przesącz. Do ciepłego, jeszcze świeżo przesączonego roztworu, w celu zapobieżenia hydrolizie, dodaj parę kropli kwasu octowego, po czym naczynie z roztworem odstaw do krystalizacji.

Krystalizację prowadź w temperaturze pokojowej, gdyż w temperaturach niskich zamiast soli trójwodnej otrzymasz sól dziesięciowodną. Następnego dnia odsącz utworzone kryształy i przemyj je na sączku małą ilością, i to silnie oziębionej, wody. Przesącze połącz razem, zakwaś kwasem octowym i zagęść przez odparowanie wody. Po ostudzeniu następnego dnia otrzymasz jeszcze sporą porcję kryształów octanu ołowiowego.

Pracując według podanego przepisu otrzymasz 15—20 g soli.

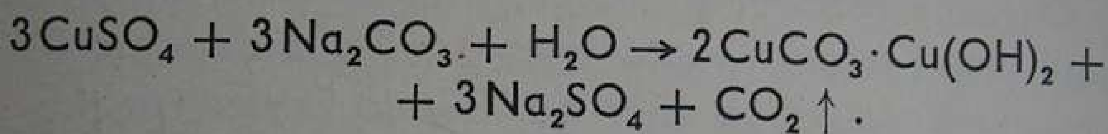
Octan miedziowy, $Cu(O_2CCH_3)_2 \cdot 2H_2O$

Synteza tego związku jest już niestety bardziej pracochłonna, gdyż musi przebiegać w dwu etapach.

Pierwszy etap to otrzymanie zasadowego węglanu miedziowego, $2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$.

Drugi zaś polega na zamianie tego związku w octan miedziowy.

Reakcje zachodzące w trakcie otrzymywania zasadowego węglanu miedziowego zapisać możemy następująco:



$$3CuSO_4 + 3Na_2CO_3 + H_2O \rightarrow 2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 + \\ + 3Na_2SO_4 + CO_2 \uparrow .$$

Sporządź osobno dwa gorące roztwory:

— 20 g siarczanu miedziowego, $CuSO_4$, w 200 ml wody,

— 25 g węglanu sodu, Na_2CO_3, w 200 ml wody.

Po przesączeniu oba roztwory zlej razem i papierkiem skontroluj odczyn. Odczyn powinien być alkaliczny, więc jeśli okaże się inaczej, dodaj nieco węglanu sodu.

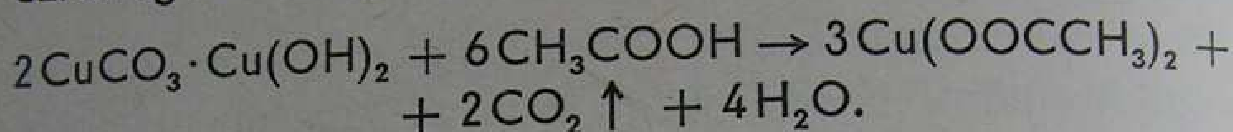
Następnie całość przenieś na łaźnię wodną i ogrzewaj do temperatury 50—60°C przez 15—20 minut. Zabieg ten ma na celu powiększenie się ziaren osadu, który przez to staje się znacznie łatwiejszy do odsączenia.

Jeżeli by Ci się okropnie spieszyło, to próbuj osad odsączyć natychmiast po jego strąceniu. Uprzedzam jednak, że bardzo szybko pożałujesz swej niecierpliwości. Sączenie nie ogrzanego, częściowo koloidalnego osadu będzie szło jak przysłowiowa krew z nosa. Skoro jednak odczekasz 15—20 minut, to po zdekantowaniu klarow-

nego roztworu resztę odsączysz i osad wysuszysz. Powinno go być ok. 1 g.

Tak otrzymany zasadowy węglan miedziowy (ok. 14 g) rozpuść teraz na gorąco w 30 ml 30% kwasu octowego. Gdy minie już pierwsza burzliwa faza reakcji, do naczynia dodaj 80 ml wody i całość ogrzewaj mieszając.

Reakcję rozpuszczania się zasadowego węglanu miedziowego w kwasie octowym zapisać możesz tak:



$$2CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2 + 6CH_3COOH \rightarrow 3Cu(OOCCH_3)_2 + + 2CO_2 \uparrow + 4H_2O.$$

Ogrzany roztwór przesącz, wlej do parowniczki i zagęść przez odparowanie wody, zakwaś dodając 0,5 ml kwasu octowego, po czym odstaw do krystalizacji.

Następnego dnia otrzymasz piękne, ciemnozielone kryształy octanu miedziowego, które odsącz i wysusz na bibule.

Bracia kwasu octowego

Niejako rodzonym bratem kwasu octowego jest kwas masłowy, związek o wzorze $CH_3CH_2CH_2C{\displaystyle\genfrac{}{}{0pt}{}{\nearrow O}{\searrow OH}}$.

Co prawda, otrzymanie go w stanie czystym nie jest wcale sprawą łatwą, ale my zadowolimy się umiejętnością wykrywania tego związku w mieszaninach.

Do erlenmajerki wlej 15 ml 20% wodnego roztworu wodorotlenku sodowego, NaOH, po czym dodaj ok. 3 g

świeżego masła. Całość ogrzewaj na łaźni parowej często mieszając.



Masło, jak wiesz, jest mieszaniną estrów glicerynowych kwasów tłuszczowych, wśród których na pierwszym miejscu znajduje się kwas masłowy.

Ogrzewanie z wodorotlenkiem sodu powoduje rozpad tłuszczów, czyli ich zmydlanie, przy czym powstają sole sodowe odpowiednich kwasów tłuszczowych. Nas chwilowo interesuje to, że w mieszaninie związków wypełniających erlenmajerkę znajduje się też i pewna nieznaczna ilość soli, a mianowicie maślanu sodowego.

Pobierz ok. 1 ml próbkę mieszaniny i wlej ją do probówki zawierającej 5 ml stężonego kwasu siarkowego, H_2SO_4 i 4 ml alkoholu etylowego.

Całość dokładnie wymieszaj i ogrzewaj na łaźni wodnej przez 10 minut. Po ostudzeniu (pod zakryciem) poczujesz wyraźny, charakterystyczny zapach przypominający ananasy. Źródłem tego miłego zapachu jest utworzony w probówce ester, maślan etylu.

Tą właśnie metodą, poprzez otrzymanie charakterystycznie pachnącego estru etylowego, wykrywa się nawet bardzo małe ilości kwasu masłowego.

O pozostałych starszych braciach kwasu octowego pomówimy już w następnym rozdziale.



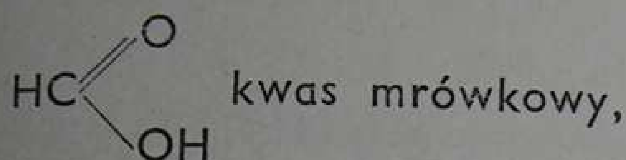
11. O MYDLE I CORAZ DŁUŻSZYCH ŁAŃCUCHACH

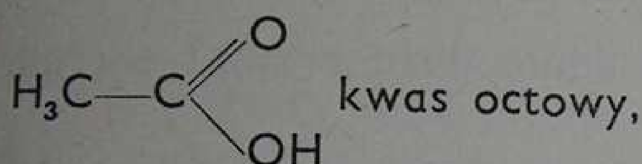
Jak dotychczas, Twoja znajomość z rodziną kwasów tłuszczowych praktycznie ogranicza się do dwu pierwszych jej przedstawicieli, to jest do kwasu mrówkowego i octowego.

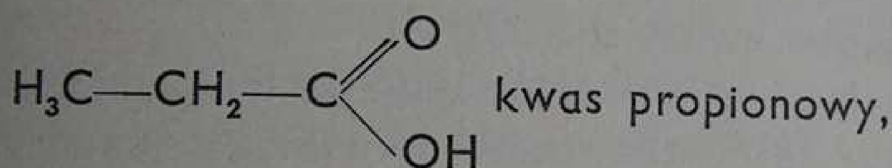
Wobec tego proponuję Ci teraz zawrzeć znajomość z kilku starszymi członkami tej rodziny, no i, jak to zwykle robimy, z ciekawszymi ich krewnymi.

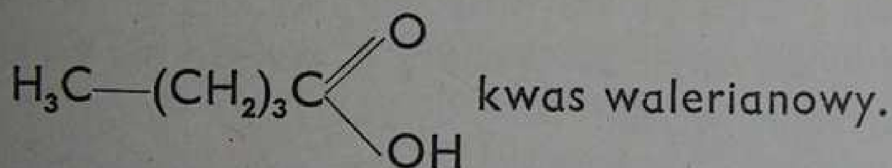
Coraz dłuższe łańcuchy

Gdy zestawisz jeden pod drugim wzory najtypowszych kwasów należących do rodziny tzw. kwasów tłuszczowych, to z łatwością zauważysz stopniowe wydłużanie się łańcucha zbudowanego z cegiełek CH_2:







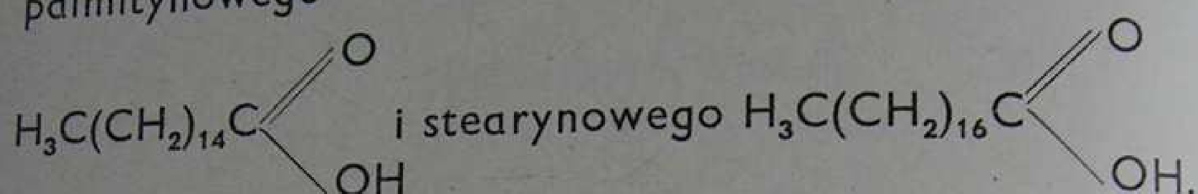


W miarę wydłużania się łańcucha węglowego „aktywność'' kwasu maleje, a równocześnie wzrasta jego temperatura topnienia i wrzenia. Najzasobniejsi w atomy węgla członkowie rodziny kwasów tłuszczowych w temperaturze pokojowej są ciałami stałymi, i to z zasady w wodzie prawie nierozpuszczalnymi.

Spróbujmy teraz otrzymać małą próbkę takich właśnie stałych już kwasów tłuszczowych.

W tym celu parę gramów drobno postruganego mydła toaletowego rozpuść w 250 ml gorącej wody. Następnie

do roztworu tego dodaj 10 ml 20% kwasu siarkowego, H_2SO_4, i całość ogrzewaj przez 15 minut. Po ochłodzeniu zawartości zlewki do temperatury pokojowej na powierzchni zbierze się jasnoszara skrzepła warstewka. Tworzy ją mieszanina kwasów tłuszczowych, głównie palmitynowego



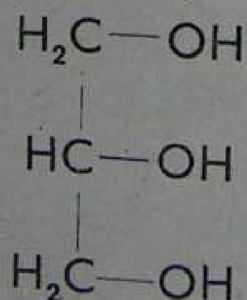
Wkładając odpowiednio dużo pracy i energii, kwasy te można oczyścić.

Pytasz się: — Skąd to właściwie w naszej zlewce pojawiły się oba kwasy tłuszczowe?

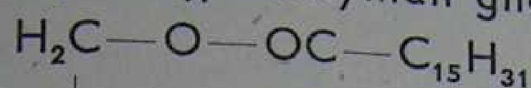
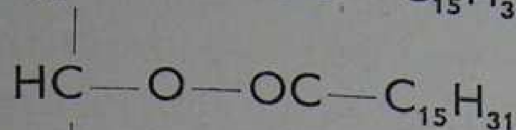
Aby należycie wyjaśnić, skąd to mieszanina kwasów palmitynowego i stearynowego znalazła się na powierzchni Twojej zlewki, musimy cofnąć się aż do fabryki, w której wykonany został użyty przez Ciebie do doświadczenia kawałek mydła.

Otóż jednym z podstawowych surowców używanych do wyrobu mydła są tłuszcze roślinne i zwierzęce. Tłuszcze z punktu widzenia chemicznego są estrami glicerynowymi, czyli połączeniami alkoholu gliceryny z różnymi kwasami tłuszczowymi.

Gliceryna, jako alkohol trójwodorotlenowy o budowie

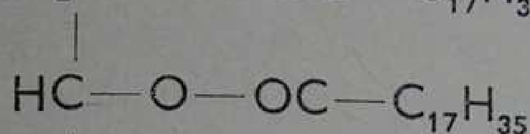
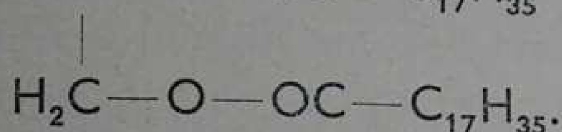


łącząc się z kwasami tłuszczowymi, tworzy estry, czyli właśnie tłuszcze. Np. trójpalmitynian glicerynowy:


$$\begin{array}{l} H_2C-O-OC-C_{15}H_{31} \\ \quad | \\ HC-O-OC-C_{15}H_{31} \\ \quad | \\ H_2C-O-OC-C_{15}H_{31} \end{array}$$

czy trójstearynian gliceryny:

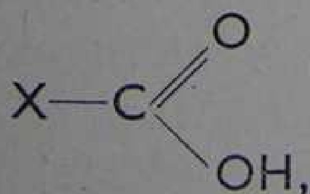




$$\begin{array}{l} H_2C-O-OC-C_{17}H_{35} \\ \quad | \\ HC-O-OC-C_{17}H_{35} \\ \quad | \\ H_2C-O-OC-C_{17}H_{35}. \end{array}$$

Powróćmy jednak do fabryki mydła.

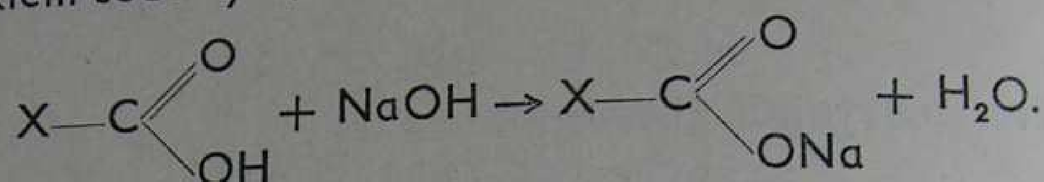
Produkcja mydła z tłuszczów naturalnych polega na tzw. zmydleniu tłuszczów. Zmydlanie tłuszczów jest to proces, w którym tłuszcz — ester rozpada się na swe dwa składniki — glicerynę i kwasy tłuszczowe. Środkiem zmydlającym tłuszcze jest wodny roztwór wodorotlenku sodowego. Powstające w wyniku rozpadu tłuszczu wolne kwasy tłuszczowe reagują natychmiast z wodorotlenkiem, tworząc sól sodową.

W tej reakcji z wodorotlenkiem bierze udział tylko atom wodoru grupy karboksylowej kwasu. Uproszczony wzór interesujących nas kwasów tłuszczowych możesz więc napisać tak:



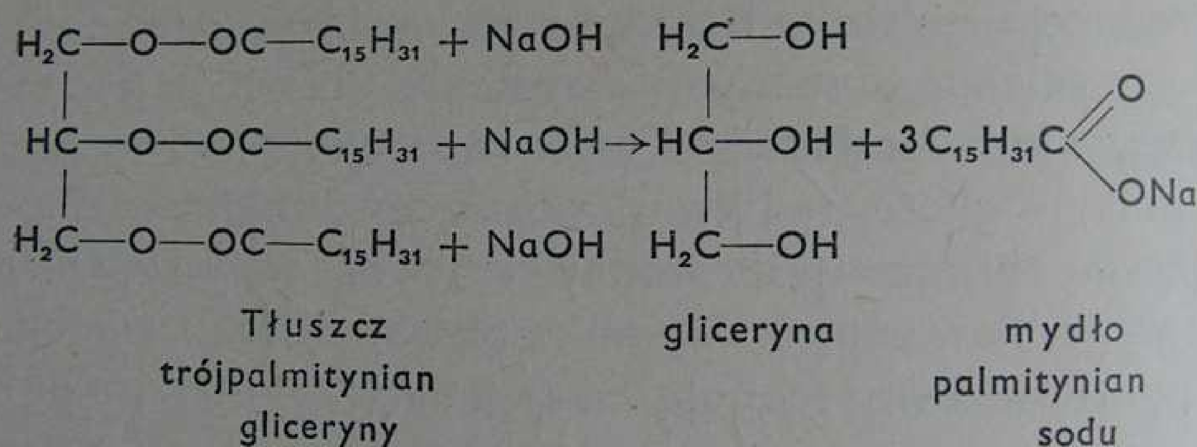
przy czym X reprezentuje tu nasycony, a więc zupełnie bierny chemicznie łańcuch węglowy, który może liczyć od 2 do 30 atomów.

Posługując się tak uproszczonym wzorem, reakcję zobojętniania wolnego już kwasu tłuszczowego wodorotlenkiem sodowym, możemy ująć wzorem:



A więc w ostatecznym efekcie otrzymujemy sól sodową kwasu tłuszczowego, czyli mydło.

Ponieważ wiem, że nie lubisz ogólników, a szukasz stale konkretów, radzę Ci reakcję zmydlania estru trójpalmitynianu gliceryny zapisać tak:



Mydło własnego wyrobu

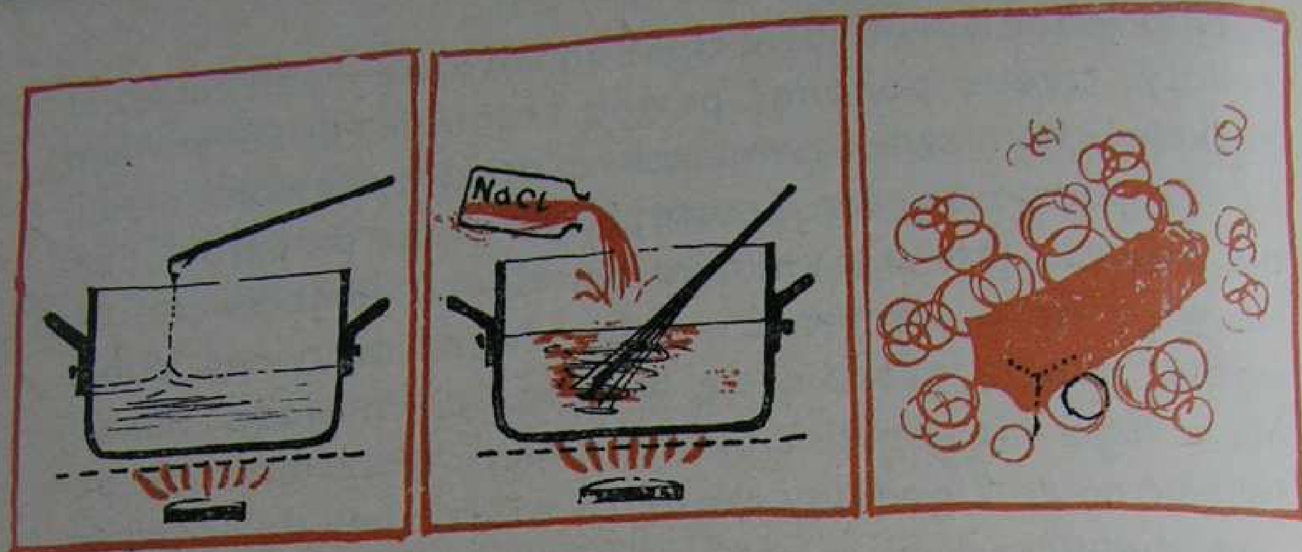
Pomimo że w sklepach półki uginają się wprost pod ciężarem najróżniejszych gatunków mydeł, jak też i wszelkiego rodzaju środków piorących, jestem przekonany, że, jako chemik-eksperymentator, z przyjemnością i dumą umyjesz ręce mydłem własnej produkcji.

Nim jednak nadejdzie chwila mycia się mydłem swojej roboty, trzeba pokonać pewną trudność. O ile bowiem reakcje chemiczne związane z otrzymywaniem mydła są w zasadzie bardzo proste, o tyle samo przeprowadzenie procesu jest stosunkowo żmudne i długotrwałe. Co tu więc dużo ukrywać — jeśli chcesz otrzymać dobre mydło, musisz uzbroić się w zapas cierpliwości, inaczej nic z tego nie będzie. Skoro jednak decydujesz się poświęcić na to 2 godziny czasu, to zabierajmy się do dzieła.

W dwulitrowym, ale koniecznie emaliowanym garnku stop 90 g smalcu i 10 g łoju wołowego. Całość dokładnie wymieszaj, ogrzej do ok. 80°C i w tej temperaturze, nie przerywając ogrzewania i silnie mieszając, dodawaj małymi porcjami 50 ml 33% wodnego roztworu NaOH. Po dodaniu całej już porcji NaOH mieszaj drewienkiem zawartość garnczka i ogrzewaj do wrzenia przez co najmniej pół godziny.

Po tym czasie masa nabrana na drewienko powinna spływając tworzyć nitki, zaś po paru minutach zastygnąć tworząc przezroczyste ciało. Takie zachowanie się roztworu świadczy o całkowitym już przereagowaniu surowców, to jest zakończeniu zmydlania tłuszczy.





W Twoim garnku znajduje się teraz mieszanina związków utworzonych przez wodę, roztwór soli sodowych kwasów tłuszczowych, glicerynę i nadmiar roztworu wodorotlenku sodu. Z mieszaniny tej musisz teraz wyodrębnić mydło. Najprościej możesz tego dokonać przez tzw. wysalanie. Mianowicie mydło rozpuszcza się w wodzie, natomiast w roztworze soli kamiennej — praktycznie nie.

Wykorzystując tę zależność, do wrzącej mieszaniny w garnku wlej 50 ml gorącego, nasyconego roztworu NaCl. Całość dokładnie wymieszaj i odstaw do ostygnięcia.

Następnego dnia zbierz skrzepniętą górną warstwę. Stanowi ją mieszanina soli sodowych kwasów tłuszczowych, głównie palmitynowego i stearynowego. Otrzymane mydło opłucz, aby je oczyścić od tzw. ługów pomydlarskich, pokrój na małe kawałeczki i wysusz. Już następnego dnia możesz wypróbować, czy dobrze się pieni.

Wracamy do punktu wyjścia

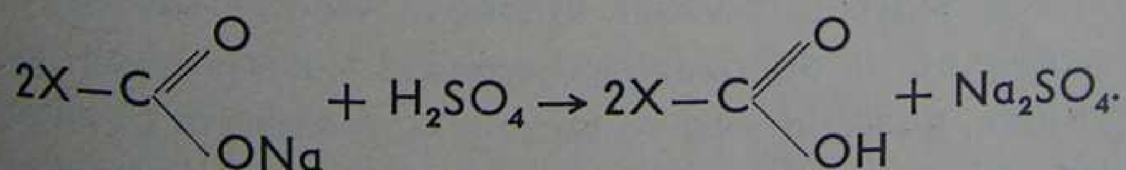
Mydło umiesz więc już ugotować, nawet nie wątpię, że wykorzystałeś je już praktycznie, ale nie daje Ci spokoju pytanie, jakie to reakcje zaszły w zlewce. Chodzi Ci po pierwsze o nasze doświadczenie, w którym to z mydła otrzymałeś mieszaninę wolnych kwasów tłuszczowych.

Dobrze. Zaraz do tego dojdziemy i kółko się zamknie. Wyjaśnię tylko po drodze znaczenie zwrotu — wolne kwasy tłuszczowe.

Jak wiesz, w tłuszczach mamy do czynienia z estrami, gliceryną i kwasami tłuszczowymi, zaś w mydłach — z ich solami sodowymi. A więc tak w jednym, jak i drugim przypadku miałeś do czynienia z kwasami tłuszczowymi związanymi. Natomiast dodając kwasu siarkowego, solnego czy nawet octowego do roztworu mydła, powodujemy przemiany, w wyniku których wydzielają się kwasy tłuszczowe, określane właśnie wolnymi.

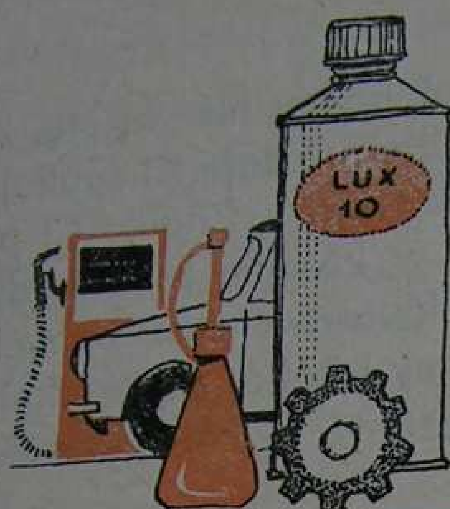
Pytasz więc, na czym właściwie polegała przeprowadzona przez nas w zlewce reakcja?

Była to zwykła, znana Ci doskonale reakcja wymiany. Oto na mydło, czyli sól sodową kwasów tłuszczowych, podziałałeś kwasem siarkowym. Ponieważ kwasy tłuszczowe w porównaniu z kwasem siarkowym są bardzo słabe, ten ostatni wypiera je z soli. Zachodzącą reakcję zapisać możemy tak:



Otrzymaną mieszaninę kwasu palmitynowego i ste-

arynowego odsącz, przemyj wodą i wysusz. Kwasy przydać się mogą np. do otrzymywania potrzebnych w kosmetyce mydeł.



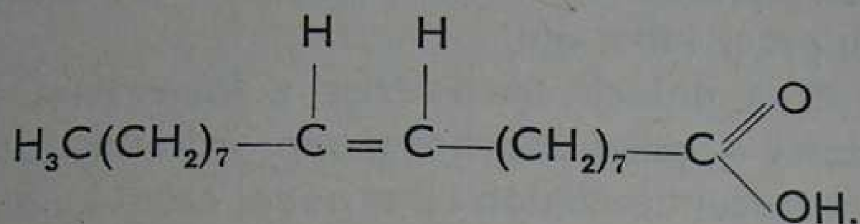
Aby wzbogacić Twoją kolekcję samodzielnie otrzymanych związków, podaję przepis na otrzymywanie prawie czystego kwasu stearynowego.

W 250 ml zlewce stop 5 g pszczelego wosku, po czym dodaj 50 ml 80% wodnego roztworu alkoholu etylowego. Mieszaninę oziębiaj, cały czas mieszając. Otrzymasz drobniutką zawiesinę. Po 2 godzinach zawiesinę odsącz, a do klarownego przesączu dodaj 200 ml wody. Klarowna uprzednio ciecz zmętnieje, a następnie wytrąci się drobniutki kłaczkowaty osad. Stanowi go kwas stearynowy. Odsącz go, wysusz i zbadaj jego temperaturę topnienia. Powinna wynosić 69°C.

Szczep nienasyconych

Wszystkie omawiane przez nas dotychczas kwasy tłuszczowe cechowało całkowite wypełnienie w łańcuchach wszystkich wartościowości atomów węgla. Musisz jednak pamiętać, iż do rodziny kwasów tłuszczowych należy również, nazwijmy to — szczep — w którym pomiędzy niektórymi atomami węgla znajdują się wiązania podwójne.

Przykładem takiego właśnie kwasu, zwanego z racji występowania w cząsteczce podwójnego wiązania kwasem nienasyconym, jest np. popularny w przyrodzie kwas oleinowy, zwany też olejowym:



$$H_3C(CH_2)_7-\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}=\overset{\displaystyle H}{\overset{|}{C}}-(CH_2)_7-C\begin{smallmatrix}\nearrow O \\ \searrow OH.\end{smallmatrix}$$

Kwas oleinowy oraz jego najbliżsi krewni, kwas linolowy czy oleostearynowy, wchodzą z zasady w skład wszystkich naturalnych tłuszczów płynnych. Zawarte są więc po pierwsze we wszystkich olejach roślinnych. Właśnie dzięki obecności w olejach roślinnych nienasyconych kwasów tłuszczowych substancje te wykazują właściwości schnięcia. Im więcej kwasów nienasyconych, oczywiście w postaci glicerydów, zawiera dany olej roślinny, tym łatwiej i szybciej ulega on schnięciu.

I tak, do olejów schnących należą: olej lniany, rzepakowy, makowy i sojowy.

Schnięcie tych olejów polega na wiązanu się cząsteczek z tlenem, czemu towarzyszy przechodzenie cieczy w ciało stałe.

Abyś nauczył się należycie rozróżniać oleje schnące od zwykłych, nieschnących, wykonaj takie oto proste doświadczenie:



Na 2 czyste kawałeczki blachy lub szkiełka nanieś — na jedno parę kropli któregoś z wymienionych olejów spożywczych, na drugie zaś — parę kropli zwykłego oleju samochodowego. Oba szkiełka czy blaszki umieść na ciepłym kaloryferze lub w pobliżu pieca i pozostaw je w spokoju przez kilka dni.

Już po 3—4 dniach stwierdzisz z łatwością, że olej samochodowy — poza zabrudzeniem wskutek osiadania kurzu — pozostał bez zmian i jest nadal rzadki, natomiast warstewka oleju spożywczego uległa daleko idącym zmianom. I tak, w zależności od rodzaju oleju spożywczego użytego do doświadczenia, na płytce szklanej utworzy się sucha już i twarda błonka (olej lniany, sojowy) lub warstewka bardzo gęstej, ciągnącej się substancji (olej rzepakowy).

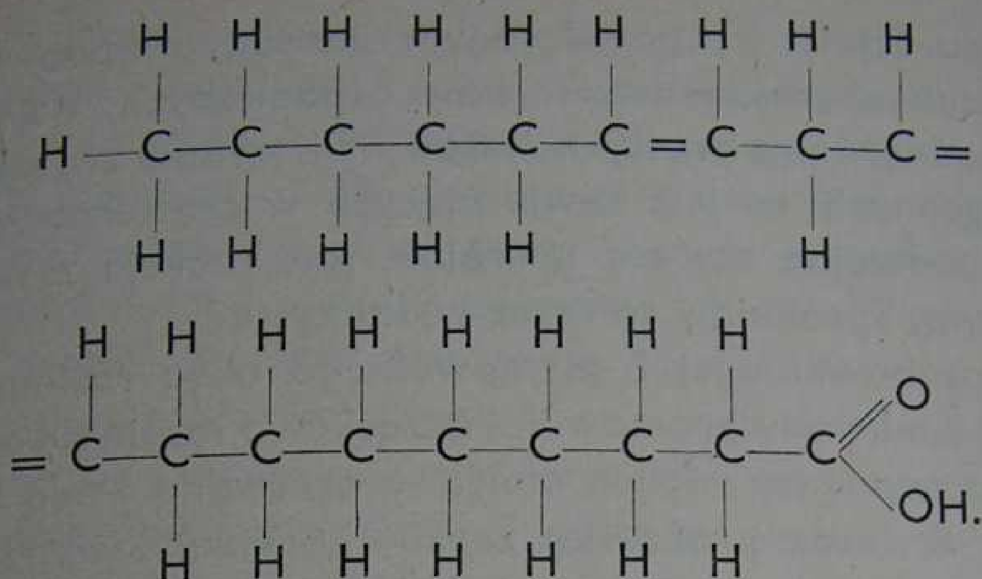
Dla przykładu omówmy olej lniany, w skład którego wchodzą różne nienasycone kwasy tłuszczowe, że wymienię tu kwas oleinowy, linolowy, linolenowy i inne.

Z kolei budowę cząsteczki kwasu linolowego przedstawioną masz obok.

Jak widzimy z tego wzoru, cząsteczka związku zawiera 2 podwójne wiązania. Dzięki nim do łańcuchów mogą być przyłączone atomy tlenu. Atom tlenu, łącząc się od razu z dwoma łańcuchami kwasów tłuszczowych, spina je jakby i łączy ze sobą, co obserwujemy jako schnięcie oleju.

Podam Ci teraz 2 proste reakcje umożliwiające wykrywanie w olejach roślinnych kwasu oleinowego.

Do 250 ml buteleczki z doszlifowanym korkiem wlej 2 ml oleju spożywczego oraz 5 ml stężonego kwasu azo-



towego. Następnie wrzuć parę wiórek miedzianych, buteleczkę zamknij i jej zawartość silnie wstrząsaj. Buteleczkę musisz często otwierać, aby dopuszczać do wnętrza tlen konieczny do wytworzenia się tlenków azotu, NO_2. Pod wpływem tlenu zawartego w oleju z kwasu oleinowego powstaje ciało stałe, topiące się w temperaturze około 45°C.

A oto druga metoda wykrywania kwasu oleinowego. — Do parowniczki wlej 2 ml stężonego H_2SO_4 i rozpuść w nim parę kryształków sacharozy (cukru spożywczego). Następnie do parowniczki wprowadź 3—5 kropli oleju roślinnego, całość zmieszaj, po czym za pomocą pipetki szklanej dodawaj po kropli wodę.

Jeżeli użyty przez Ciebie do badania olej roślinny zawierał kwas oleinowy, pojawi się czerwone zabarwienie przechodzące w fioletowe. Zabarwienie to znika pod wpływem dodawania następnych kropli wody.

W rozdziale 2, poświęconym ustalaniu rodowodu i badaniu charakteru związków organicznych, wspomniałem, że jedną z prostych metod wykrywania związków nienasyconych, to jest zawierających w cząsteczce wiązania podwójne czy też potrójne, jest reakcja z wodą bromową. Spróbujmy to teraz wykorzystać.

Do probówki wlej 2 ml dowolnego oleju roślinnego i dodaj 2 ml wody bromowej. Początkowo rysuje się ostra granica pomiędzy żółtym olejem a czerwoną wodą bromową. A teraz probówkę zatkaj korkiem i wstrząsaj nią przez 2 minuty. Po rozdzieleniu się warstw barwa wody bromowej znikła.

I właśnie to odbarwienie świadczy wymownie, iż badany olej zawierał związki nienasycone.

Pokost własnej roboty

Oleje roślinne, zawierające nienasycone kwasy tłuszczowe, stanowią podstawowy składnik farb olejnych. To właśnie z olejów schnących pod wpływem tlenu z powietrza wytwarza się twarda, odporna błona. Z doświadczenia jednak wiemy, że farby olejne schną 6—8 godzin, gdy tymczasem na to, aby z oleju roślinnego utworzyła się twarda błonka, czekać trzeba 8—10 dni. Dlatego, aby przyspieszyć proces wysychania olejów roślinnych, zamienia się je w pokosty.

Jednym z najpopularniejszych sposobów otrzymywania pokostów jest dodawanie na gorąco do olejów tzw. sykatywy, czyli suszki. Wykonaj proszę teraz sam sykatywę ołowiową.

Do zlewki ustawionej na łaźni piaskowej wsyp 10 g kalafonii i ogrzewaj ją powoli aż do stopienia. W tym czasie utrzyj w moździerzyku 1,5 g tlenku ołowiawego, PbO, czyli tzw. glejty z paru kroplami oleju sojowego. Zarobioną olejem glejtę dodaj małymi porcjami do stopionej kalafonii i nadal ogrzewaj. Stale mieszając musisz całość ogrzewać tak długo, aż pobrana ze zlewki bagietką kropla stopu, oglądana pod światło, będzie już całkowicie klarowna. Trwa to około 1 godziny.

Gdy kropla suszki jest już klarowna, zawartość zlewki wylej na kawałeczek blachy. Po ostygnięciu otrzymasz żywicę barwy bursztynowej. Pokrusz ją, zmiel i przesyp do słoiczka.



Mając sykatywę ołowiową, możesz już przystąpić do wykonania pokostu. Do zlewki o pojemności 100 ml, stojącej na łaźni piaskowej, wlej 20 ml oleju sojowego lub rzepakowego i ogrzej do ok. 120°C.

W moździerzyku utrzyj na pył 8,5 g otrzymanej uprzednio sykatywy ołowiowej i dodaj ją do ogrzanego już oleju. Olej z sykatywą dokładnie wymieszaj i ogrzewaj przez około 20 minut. W tym czasie osobno ogrzej do temperatury 150°C 80 ml oleju sojowego lub rzepakowego, po czym wlej go do roztworu sykatywy. Teraz temperaturę mieszaniny podnieś do 220—230°C. Po ostudzeniu pokost jest gotowy.

Dzięki wprowadzeniu do oleju roślinnego stopu żywicznego, zwiększa się wybitnie szybkość reagowania gotowego już pokostu z tlenem, a ponadto powstająca błonka jest twarda.

Dobry pokost rozprowadzony cienką warstewką na szkle, po 12 godzinach tworzy już błonkę pyłosuchą (kurz i pył się już nie kleją), zaś po 24 — całkowicie twardą i odporną na wilgoć i rozpuszczalniki.

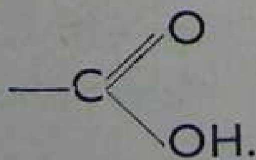
Skoro wykonanym pokostem zarobisz odpowiedni pigment, jak np. biel cynkową, to otrzymasz najpospolitszą farbę olejną.

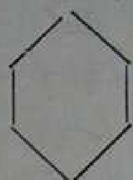
Osobiście nie namawiam Cię do owego „zarabiania", które w praktyce jest bardzo żmudnym ucieraniem pigmentu z pokostem. W fabrykach farb specjalne walce robią to szybciej i skuteczniej. Stąd farby olejne kupujemy w sklepach, a nie wykonujemy sami. Natomiast najlepsza farba kupiona nie zastąpi Ci doświadczenia i wiadomości, które zdobyłeś sam w tym rozdziale.



12. KWASY AROMATYCZNE

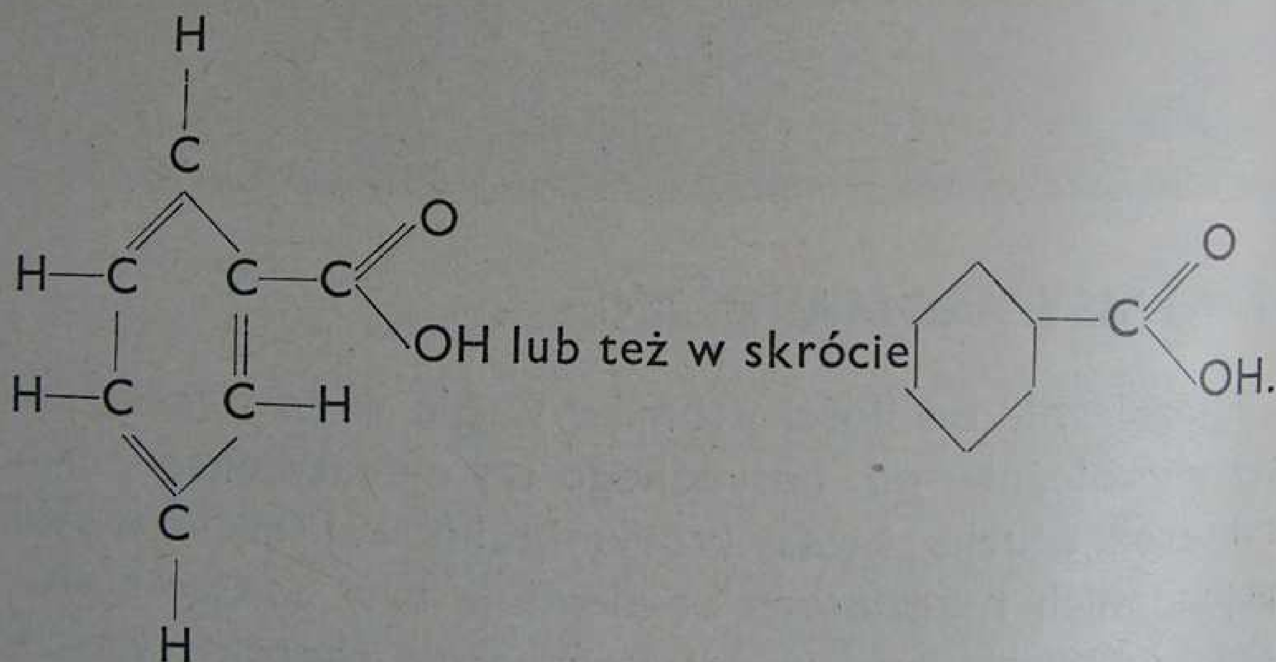
Niezależnie od ilości atomów węgla w cząsteczce, jak też niezależnie od nasyconego czy nienasyconego charakteru łańcucha, kwasy którymi zajmowaliśmy się w dwu poprzednich rozdziałach zbudowane były zawsze z prostego łańcucha, na którego końcu stała charakterystyczna dla kwasów grupa karboksylowa



Teraz natomiast proponuję Ci zawrzeć znajomość z paru najważniejszymi przedstawicielami tzw. kwasów aromatycznych, tj. związków, których cząsteczki zbudowane są z pierścienia benzenowego  i dołączonej doń grupy karboksylowej —C(=O)OH.

W połączeniu z pierścieniem

Najprostszym, a zarazem najpospolitszym przedstawicielem kwasów aromatycznych jest kwas benzoesowy, związek o wzorze



W zwykłej temperaturze jest to biały, błyszczący, krystaliczny proszek o temp. top. 120°C (powyżej 100°C poczyna lekko sublimować), który rozpuszcza się w gorącej wodzie, alkoholu i eterze.

Jak zawsze, zacznijmy od identyfikacji.

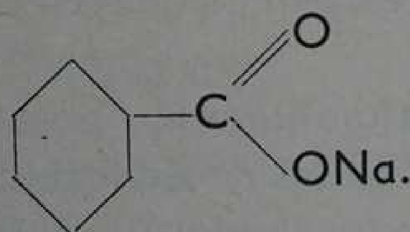
Przesącz przez sączek z bibuły 10—15 ml soku pomidorowego z puszki lub butelki. Aby uniknąć nieporozumień zaznaczam, iż chodzi mi nie o świeży sok pomidorowy, lecz konserwowany fabrycznie.

Do 5 ml przesączu soku wlanego do probówki dodaj 1 ml stężonego kwasu siarkowego i 2 ml alkoholu etylowego, po czym całość ogrzej przez 3—5 minut w zlewce z wodą o temp. 79—80°C.

Następnie probówkę zamknij korkiem, ochłodź i jej zawartość wylej do parowniczki zawierającej 15 ml 5% wodnego roztworu węglanu sodu, Na_2CO_3.

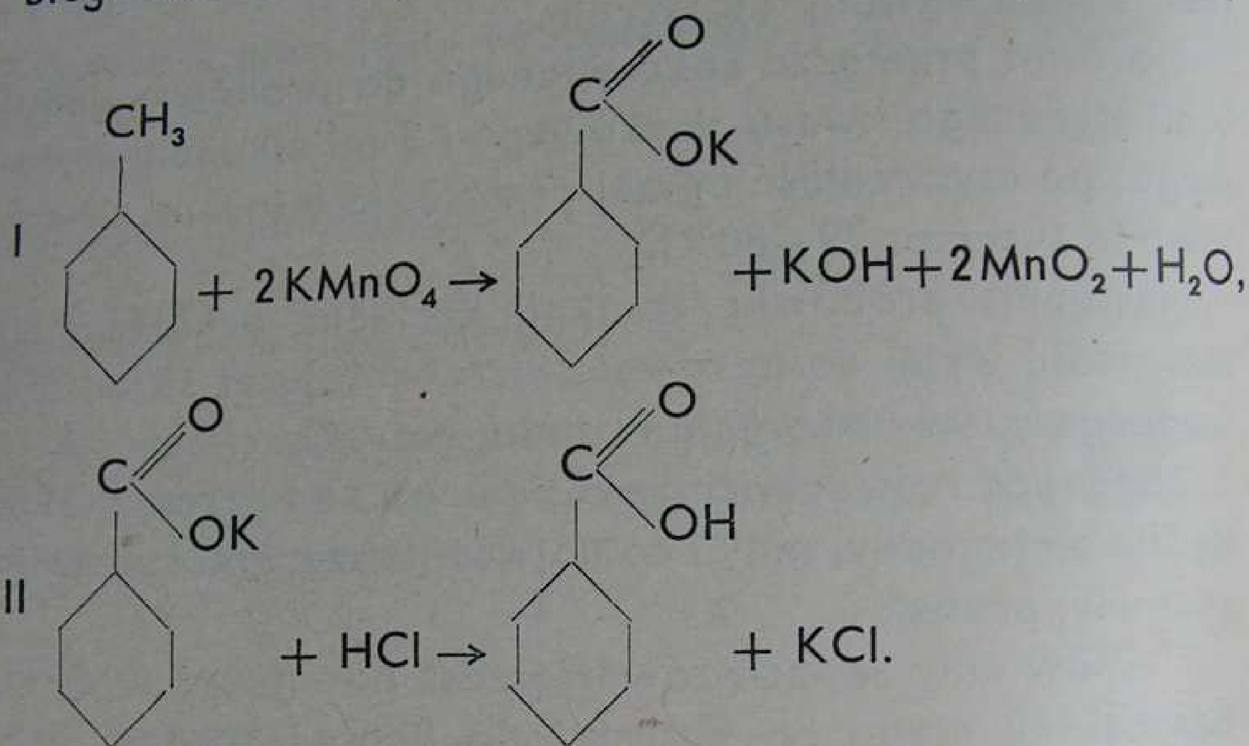
Zbadaj od razu zapach, jaki się unosi nad parowniczką. Będzie on łagodny, miły i co najważniejsze, jakoś dziwnie znajomy, prawda?

Tak, ów miły zapach zawdzięczasz powstawaniu estru benzoesanu etylu, bo przecież do konserwowania licznych produktów spożywczych używana jest sól kwasu benzoesowego, a mianowicie benzoesan sodowy



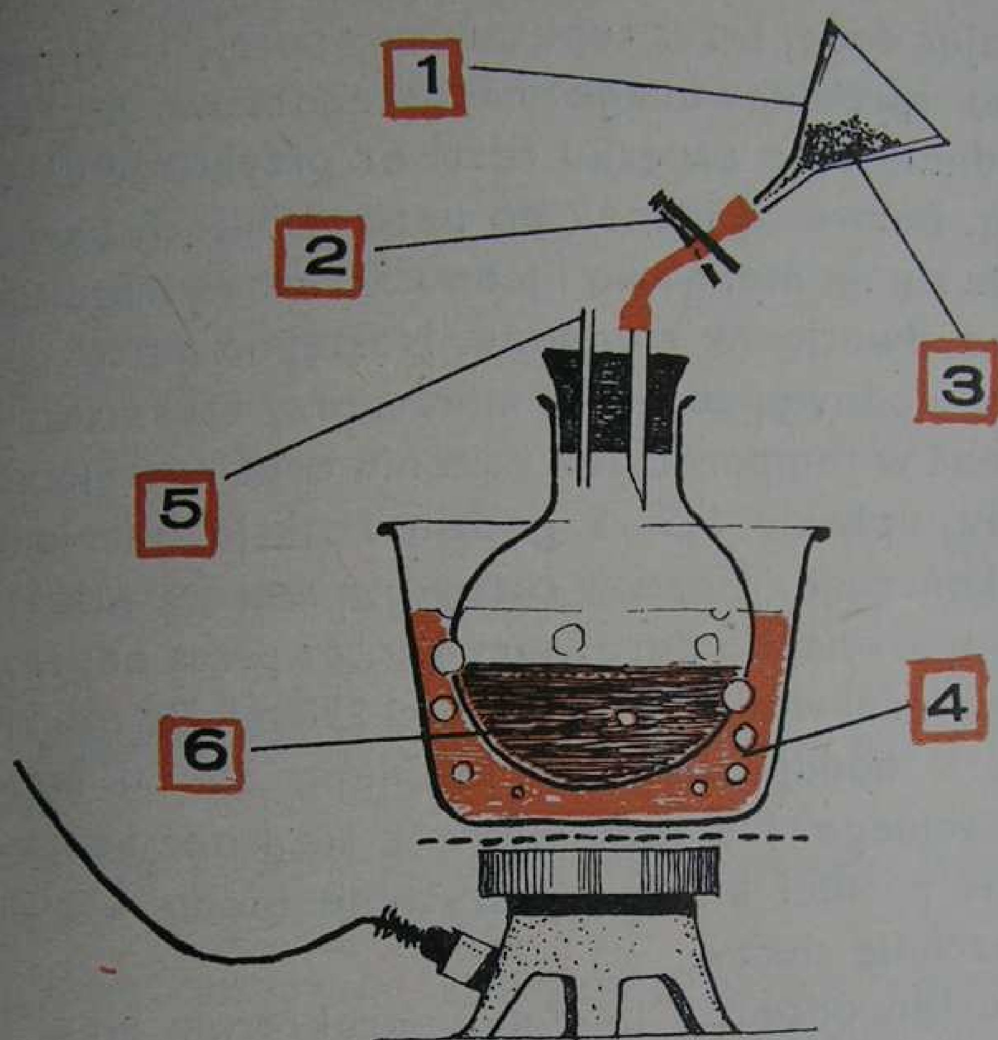
Kwas benzoesowy na własny użytek

Wykonasz teraz syntezę kwasu benzoesowego. Przebiega ona dwustopniowo:



A więc, jak widzisz, surowcem jest tu toluen (CH_3–benzen), który utleniany nadmanganianem potasowym, $KMnO_4$, tworzy benzoesan potasowy. Związek ten pod działaniem kwasu solnego przechodzi właśnie w kwas benzoesowy.

Utlenianie toluenu przeprowadź w kolbie kulistej zaopatrzonej w nasadkę z rozgałęzieniem zwaną tubusem bocznym. Jeżeli jej nie masz zakładasz lejek. Kolba ustawiona jest na łaźni wodnej. Tak zmontowaną aparaturę widzisz na rysunku obok. Do kolby wlej 10 ml toluenu i 500 ml wody, ciecz ogrzewaj do wrzenia i energicznie



1 TUBUS BOCZNY

2 ZACISKACZ

3 NADMANGANIAN POTASOWY

4 KĄPIEL WODNA

5 CIENKA RURKA SZKLANA ODPOWIETRZAJĄCA KOLBĘ

6 10 ml TOLUENU + 500 ml WODY

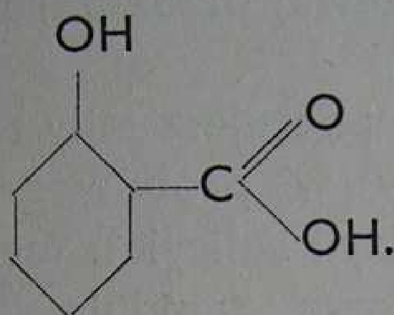
mieszając dodaj przez tubus boczny porcję 1—2-gramową drobno sproszkowanego nadmanganianu potasowego. Po dodaniu tego związku roztwór przybierze barwę fioletową. Barwa ta jednak po paru minutach ogrzewania zmienia się na malinową i jednocześnie wytrąca się ciemny osad, dwutlenek manganu. Następne porcje nadmanganianu dodawaj co 5—10 minut, przy czym ciecz musisz utrzymać w temperaturze wrzenia oraz energicznie mieszać. Po upływie 1,5—2 godzin reakcja utleniania jest już zakończona. Gorący roztwór przesącz przez bibułę na lejku, przelej do parownicy i zatęż przez odparowanie wody na łaźni wodnej do objętości 250 ml. Do oziębionego roztworu dodaj ostrożnie kroplami 25 ml stężonego kwasu solnego. Od razu wytrąca się kwas benzoesowy, który w postaci białego puszystego osadu wypływa na powierzchnię cieczy.

Osad ten odsącz i przemyj parokrotnie małą ilością zimnej wody, a następnie przenieś do krystalizatora i wysusz. W wyniku tak prowadzonej syntezy powinieneś otrzymać ok. 10 g surowego kwasu benzoesowego, o temp. top. 115—118°C.

W celu oczyszczenia, surowy produkt rozpuść w około 200 ml wrzącej wody, a po oziębieniu wykrystalizuje czyściutki już kwas benzoesowy w postaci lśniących, śnieżnobiałych płatków. Otrzymasz ok. 9 g kwasu benzoesowego, czyli ok. 75% wydajności teoretycznej. Teraz temperatura topnienia podniesie się i będzie wynosić ok. 120°C.

Kwas, który jest krewnym fenolu

Przypatrzmy się wspólnie wzorowi cząsteczki kwasu salicylowego



Oprócz zwykłej grupy karboksylowej $-C\begin{smallmatrix}\diagup O\\ \diagdown OH\end{smallmatrix}$, widzimy tu jeszcze związaną z pierścieniem benzenowym grupę OH.

– Czyli że kwas salicylowy jest krewnym fenolu? – pytasz.

Tak. Toteż urzędowa, chemiczna nazwa kwasu salicylowego brzmi – kwas hydroksybenzoesowy. I muszę tu nawet dodać, że chemiczna systematyczna nazwa fenolu to hydroksybenzen.

Wbrew Twoim obawom, ze zdobyciem próbki kwasu salicylowego nie będziesz miał żadnego kłopotu. Związek ten możesz nabyć w każdej aptece w postaci stałej lub też jako tzw. spirytus salicylowy. Ten ostatni preparat jest po prostu alkoholowym roztworem kwasu salicylowego.

Do parowniczki wlej 50 ml spirytusu salicylowego, postaw ją na łaźni wodnej, a po 20—30 minutach otrzymasz już kwas.

A oto pierwsze doświadczenie, które możesz wykonać mając ten kwas.

Do probówki wsyp ok. 1 g kwasu salicylowego, wlej 1,5 ml alkoholu metylowego (czyli tzw. spirytusu drzewnego), dodaj 3—4 krople stężonego H_2SO_4, po czym probówkę ogrzewaj przez parę minut w zlewce z wrzącą wodą.

Już po chwili poczujesz miły zapach. To daje znać o sobie powstający w probówce ester metylowy kwasu salicylowego, czyli salicylan metylu. Ester ten jako substancja zapachowa, znajduje zastosowanie w perfumerii i kosmetyce. Natomiast w medycynie salicylan metylu zmieszany z olejem roślinnym, służy do nacierań łagodzących bóle reumatyczne.

Do probówki wsyp ok. 1 g dwuchromianu potasowego, $K_2Cr_2O_7$, po czym wlej 3 ml 10% kwasu siarkowego. Po zmieszaniu zawartości probówki, dodaj do niej 0,5 g kwasu salicylowego, po czym ogrzewaj całość w zlewce z wrzącą wodą. Gdy teraz ostrożnie, jak na chemika przystało, powąchasz jej zawartość (falującym ruchem ręki, przenosząc zapach znad probówki do swojej twarzy), to poczujesz charakterystyczny, ostry zapach kwasu mrówkowego.

Ten najprostszy z kwasów tworzy się podczas łagodnego utleniania kwasu salicylowego. Rozcieńczony roztwór kwasu chromowego utlenia kwas salicylowy do kwasu mrówkowego i dwutlenku węgla.

Gdy jednak zaprzęgniesz utleniacz energiczniejszy, np. nadmanganian potasowy, wówczas w wyniku utleniania kwasu salicylowego otrzymasz niemal ilościowo dwutle-

nek węgla. Taką reakcję całkowitego utleniania nazwać możemy „spalaniem na mokro''.

I jeszcze jedna, tym razem barwna reakcja.

Do probówki wlej 3—5 ml wodnego roztworu kwasu salicylowego, po czym dodaj 3—5 kropli wodnego, rozcieńczonego roztworu siarczanu miedziowego, $CuSO_4$. Już po paru sekundach wystąpi wyraźne, szmaragdowozielone zabarwienie.

W walce z drobnoustrojami

Wspominaliśmy już poprzednio, że do konserwowania artykułów spożywczych stosowany bywa kwas benzoesowy, lub też jego pochodna — benzoesan sodu.

Z kolei alkoholowy roztwór kwasu salicylowego, czyli tzw. spirytus, używany jest powszechnie do dezynfekcji skóry. A więc tak w jednym jak też i w drugim przypadku, chodzi o bakteriobójcze bądź też bakteriostatyczne działanie tych kwasów.

Sprawdź to doświadczalnie.

W czystym, porcelanowym kubeczku utrzyj 1 łyżeczkę drożdży piekarniczych z 3 łyżeczkami cukru. Roztartą substancję podziel na 3 równe części i wlej do trzech czystych szklanek. Do każdej ze szklanek dolej po 150 ml ciepłej (ale nie gorącej) wody. Następnie do szklanki pierwszej wsyp 0,5 g kwasu benzoesowego, zaś do drugiej 0,5 g kwasu salicylowego. Zawartość szklanek do-



KWAS SALICYLOWY I BENZOESOWY HAMUJĄ SKUTECZNIE DZIAŁALNOŚĆ DROBNOUSTROJÓW

kładnie wymieszaj i odstaw w ciepłe miejsce na 2—3 godziny.

Po tym czasie stwierdzisz, iż w szklance trzeciej (tej bez żadnych dodatków), rozwinęła się gwałtowna reakcja fermentacji cukru. Poznasz to łatwo po pienieniu się zawartości szklanki (CO_2), jak też po charakterystycznym smaku. Natomiast w szklankach pierwszej i drugiej, skutków działalności drożdży nie stwierdzisz.

Na trzech szkiełkach zegarkowych połóż po kawałeczku chleba.

Kawałeczek pierwszy zwilż wodą, drugi wodnym roztworem kwasu benzoesowego, zaś trzeci — wodnym roztworem kwasu salicylowego. 3 szkiełka zegarkowe wraz z próbkami umieść na parę dni w ciepłym miejscu.

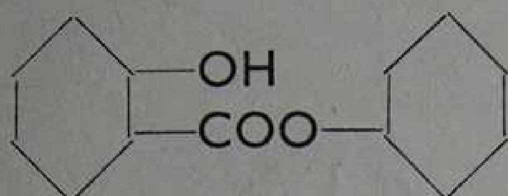
Już po 24—36 godzinach na próbce pierwszej zauważysz mniej lub więcej bujny rozwój kolonii pleśni. Obecności tej kolonii nie stwierdzisz jednak na próbce drugiej i trzeciej.

A więc i tym razem oba nasze kwasy okazały się skuteczne w hamowaniu działalności drobnoustrojów.

Na zakończenie pragnę Ci jeszcze przypomnieć o dwu

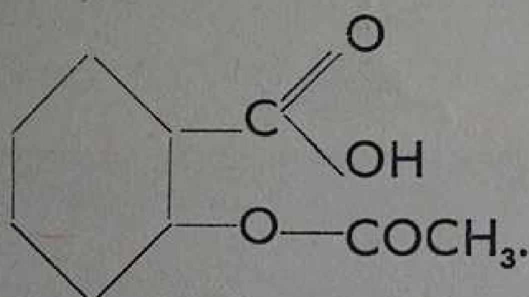
bardzo popularnych lekach, wywodzących się z kwasu salicylowego.

Pierwszym z nich jest tzw. salol, to znaczy salicylan fenylowy, związek o wzorze



stosowany jako środek dezynfekujący przewód pokarmowy i drogi moczowe.

Drugim zaś jest po prostu polopiryna, czyli kwas acetylosalicylowy



Otrzymuje się ją działając bezwodnikiem kwasu octowego na kwas salicylowy.

Pomimo że jestem z pełnym uznaniem dla Twojej biegłości eksperymentatorskiej, to proszę Cię bardzo, w przypadku grypy czy przeziębienia, kup leki w aptece i nie zażywaj sam ani nie częstuj nikogo z rodziny kwasem acetylosalicylowym własnej produkcji.

Nim nie będziesz miał dyplomu w ręku, nie odbieraj fachowcom chleba.



3. BIAŁKO — PODSTAWA ŻYCIA

Proponuję Ci teraz zająć się ogromną rodziną związków organicznych, zwanych ogólnie białkami.

W porównaniu do poprzednio poznanych związków, takich jak aldehydy, ketony czy kwasy, mieć będziesz do czynienia z substancjami o wiele bardziej złożonymi.

Już sam ich skład chemiczny może Cię zdziwić. Oto obok atomów węgla, wodoru i tlenu, w cząsteczkach białek spotykamy z zasady atomy azotu, a ponadto

bardzo często atomy siarki, fosforu, a nawet metali — żelaza, miedzi czy magnezu.

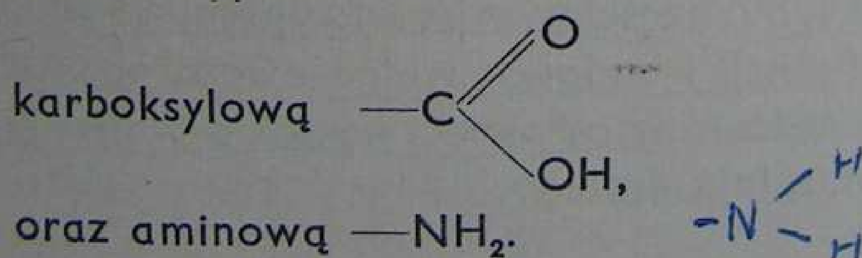
Aby nie być gołosłownym, podaję od razu konkretne przykłady. Bogate w siarkę jest białko wchodzące w skład jaj ptasich, fosfor zawiera białko mleka zwierzęcego, w skład jednego z białek naszej krwi, hemoglobiny, wchodzi żelazo. Tę samą rolę w krwi gadów spełnia miedź, zaś białko roślinne, chlorofil, zawiera magnez.

Specyficzna budowa białek sprawia, że będziesz musiał się obchodzić z nimi jak z przysłowiowym jajkiem, bo inaczej ugotuje się, przypali, rozleci, strąci itd. Tu już nie ma mowy o tym, aby daną substancję oczyścić ot tak sobie, po prostu przez destylację czy krystalizację. Z białkami tak postępować nie wolno.

Parę słów o budowie

Trzeba sobie powiedzieć otwarcie, że pomimo ponad półtora wieku trwających badań, nawet sama budowa białek (nie mówiąc już o ich funkcji w procesach życiowych organizmów) kryje w sobie jeszcze bardzo wiele tajemnic.

Podstawowym składnikiem białek są aminokwasy. Nazwą tą określamy cząsteczki związków organicznych, takich trochę mieszańców, zawierających co najmniej dwie grupy funkcyjne:



Przykładem najprostszego aminokwasu alifatycznego jest

kwas aminooctowy $H_2C(NH_2)-C(=O)OH$

zaś aromatycznego — lek przeciwgruźliczy o nazwie PAS, czyli

kwas para-aminosalicylowy $H_2N-C_6H_3(OH)-C(=O)OH$.

Ponieważ zdajesz już sobie sprawę z tego, jak liczna jest rodzina związków zwanych ogólnie kwasami, łatwo się więc domyślisz, ile z kolei może być aminokwasów.

Zastanawiając się nad tym, jak przebogata jest struktura cząsteczek białkowych, pamiętaj, że substancje te nie muszą powstawać wcale w wyniku łączenia się ze sobą jednego tylko rodzaju cząsteczek aminokwasów.

Zważywszy więc ilość znanych aminokwasów i zakładając, że mogą się one przy łączeniu dowolnie mieszać, otrzymamy astronomiczną wprost liczbę możliwych kombinacji.

I co tu dużo ukrywać, właśnie taka mnogość kombinacji, które mogą występować w białkach, powoduje, że są one dziś przebadane tylko częściowo. A więc pomimo pozornie identycznej funkcji i budowy, wełna owcza np. różni się w sposób zdecydowany od sierści kociej, a białko jaja kurzego, od białka jaja gęsiego.

Pozostawmy jednak te rozważania teoretykom, a sami zajmijmy się przede wszystkim interesującą nas stroną doświadczalną białek.

Zmiany odwracalne i nieodwracalne

Fakt, że białka zbudowane są z aminokwasów, a więc cząsteczek zawierających grupy $-\mathrm{C}\begin{matrix} {}^{\diagup\!\!\diagup}\mathrm{O} \\ {}_{\diagdown}\mathrm{OH} \end{matrix}$, decydujących o właściwościach kwasowych i równocześnie grupy $-NH_2$ odpowiedzialne za właściwości zasadowe, sprawia, iż białka w zależności od środowiska, zachowują się albo tak jak kwasy, albo też tak jak zasady.

Dalej, wiele białek rozpuszcza się w wodzie, lecz z reguły żadne nie rozpuszczają się w tak powszechnych dla świata organicznego rozpuszczalnikach, jak eter, benzen, aceton czy chloroform. Co więcej, taki rozpuszczalnik jak alkohol powoduje wręcz przeciwną reakcję, bo wytrącanie się białek.

A oto i doświadczalny dowód.

Weź możliwie świeże jajko kurze, stłucz je i bardzo starannie oddziel białko od żółtka. Białko rozcieńcz wodą w stosunku 1:20, po czym przesącz przez tkaninę. Tak otrzymany roztwór zawiera około 0,5% suchej substancji białka.

10 ml wodnego roztworu białka wlej do probówki, i dodaj 4—5 ml alkoholu etylowego lub denaturatu. Roztwór od razu zmętnieje, a po paru minutach na dnie



probówki zbierze się biały osad. Stanowi go ciało wytrącone z wody działaniem alkoholu. Probówkę z tym osadem odstaw na półkę, gdyż później jeszcze do niej wrócisz.

Dalszą charakterystyczną cechą białek jest ich nieodwracalne ściannie się pod wpływem działania wyższej temperatury. Zjawisko to znasz doskonale z życia codziennego, a więc po pierwsze z gotowania jaj, czy też tzw. odwarzania twarogu z mleka.

Musisz jeszcze pamiętać, iż ścinanie się białek pod działaniem podwyższonej temperatury jest procesem nieodwracalnym.

Widzę, że się uśmiechasz. Domyślam się, o co chodzi. Przecież chyba każde dziecko wie, że raz ścięte białko już się więcej nie rozpuści.

Otóż to. Wszystko będzie w porządku, jeżeli tylko dodasz: — „pod wpływem wysokiej temperatury''. Zaraz się bowiem przekonasz, że białka można strącać i ścinać jeszcze inaczej, i to do tego w sposób odwracalny.

Do dwu czystych probówek wlej po 10 ml Twojego

wodnego roztworu białka. Do probówek tych następnie dodaj

— do pierwszej parę kryształków siarczanu amonu, $(NH_4)_2SO_4$,
— do drugiej parę kryształków chlorku sodu, NaCl.

Zawartość probówek silnie wymieszaj i odstaw na parę minut. W obu probówkach stwierdzisz wtedy powstawanie kłaczkowatego osadu.

Gdy osad ten opadnie na dno, zbierz ostrożnie za pomocą pipetki i usuń klarowny roztwór, a do każdej z probówek z osadem dolej po 15 ml wody destylowanej.

Po dokładnym wymieszaniu przekonasz się, iż biały osad w obu probówkach zniknie. Można stąd wyciągnąć wniosek, iż zarówno chlorek sodowy, jak też i siarczan amonowy, nie wywołały w białkach żadnych trwałych zmian chemicznych.

Wytrącanie, czyli mówiąc językiem chemicznym, wysalanie białek za pomocą NaCl lub $(NH_4)_2SO_4$, jest więc reakcją odwracalną. Po prostu oba te związki, wykazujące większe powinowactwo do wody niż białko, odbierają niejako wodę tym ostatnim, powodując ich wytrą-



WYSOLENIE BIAŁKA PRZEZ ALKOHOL JEST NIEODWRACALNE

canie. Jeżeli jednak osad białka przeniesiemy do większej ilości wody, to ponownie ulegnie on rozpuszczeniu.

Sięgnij teraz po probówkę, w której na dnie znajduje się białko wytrącone działaniem alkoholu. Zbierz pipetką klarowny roztwór, dolej 15 ml wody destylowanej i zawartość probówki silnie mieszaj. Niestety, tym razem kłaczkowatego osadu białka w żaden sposób rozpuścić się nie da.

Dlaczego?

Ponieważ wysalanie białek alkoholem jest, podobnie jak gotowanie, procesem nieodwracalnym.

Tylko krótki moment zastanowienia, i sam zrozumiesz, że jedno z licznych szkodliwych działań alkoholu na organizm ludzki jest powodowane nieodwracalnością zmian zachodzących w tkankach zbudowanych przecież z ciał białkowych. To właśnie wysalanie (ścinanie) białek przez alkohol jest podstawą ciężkich i co gorsze, nieodwracalnych zmian chorobowych powstających u alkoholików. Dotyczy to przede wszystkim wątroby oraz nadzwyczaj delikatnych komórek białkowych kory mózgowej i układu nerwowego. Nie tylko musisz o tym pamiętać sam. My, chemicy powinniśmy mówić o tym otwarcie każdemu laikowi.

Na ratunek życia

Każdy z bardziej już zaawansowanych chemików, jak też ci, którzy zetknęli się z problemami BHP w chemii oraz udzielaniem pomocy pierwszej potrzeby, wiedzą, iż w przypadku zatruć solami ciężkich metali, podaje się

duże ilości mleka lub białko jaj kurzych. Ponadto pracownicy zatrudniani w warunkach szkodliwych dla zdrowia profilaktycznie otrzymują codziennie do picia mleko.

Aby te powszechnie znane fakty powiązać z białkami i ich działaniem w przypadku zatruć, wykonaj takie oto doświadczenie.



— Do dwu czystych probówek wlej po 10 ml Twojego wodnego roztworu białka jaja kurzego. Następnie dodaj

— do pierwszej 1 ml 10% wodnego roztworu siarczanu rtęciowego, $HgSO_4$.

Uwaga: Przypominam, że wszelkie związki rtęci są bardzo silnie trujące, musisz więc zachować jak najdalej idącą ostrożność przy posługiwaniu się nimi;

— do drugiej 1 ml 10% wodnego roztworu octanu ołowiawego, $Pb(OOCCH_3)_2 \cdot 3H_2O$.

Po ostrożnym zmieszaniu zawartości probówek stwierdzisz, iż w obu pojawił się biały, kłaczkowaty osad. Co ważniejsze, osad ten nie rozpuszcza się już potem ani

w nadmiarze odczynnika (czyli w roztworze jednej z dodawanych soli), ani też w czystej wodzie.

Tu już więc masz do czynienia z chemicznym wiązaniem się białka z solami metali ciężkich. I na tym właśnie polega działanie białka stosowanego jako odtrutki w przypadku zatrucia solami metali ciężkich.

Mechanizm działania takiej odtrutki możemy sobie z pewnym uproszczeniem przedstawić następująco. — Pracownik przez nieuwagę, czy też nieszczęśliwy zbieg okoliczności, napił się wody z naczynia zabrudzonego solami rtęci czy też ołowiu. Jeżeli możliwie szybko poda mu się do wypicia duże ilości mleka lub białka kurzego, wówczas znajdujące się w żołądku sole metali ciężkich zostaną związane w postaci nierozpuszczalnych osadów i w tej postaci zostaną wydalone.

Tu muszę dodać, a Ty dobrze zapamiętaj, iż toksyczność danej soli zależy w dużej mierze od jej rozpuszczalności. Jest to zupełnie zrozumiałe, gdyż związki nierozpuszczalne w wodzie przenikają do organizmu nieporównanie wolniej.

A więc pracownika zatrutego solami metali ciężkich białko ratuje poprzez ich związanie w nierozpuszczalne połączenia.

Tę samą rolę, tylko profilaktycznie, spełnia mleko wypijane codziennie przez personel zatruwany przez wiele godzin przy pracy z solami metali ciężkich.

Reakcje barwne

Do zleweczki włóż kawałeczek twarogu lub 1 cm^3 ściętego jajka kurzego. Zalej to paru mililitrami kwasu azotowego HNO_3, po czym zleweczkę ostrożnie ogrzej. Już po chwili ogrzewania, poprzednio biała grudka stanie się jaskrawożółta. Zlej nadmiar kwasu, po czym zżółknięty kawałeczek białka czy twarogu polej powoli po kropli wodorotlenkiem amonu, NH_4OH. Teraz z kolei barwa żółta ustąpi, a na jej miejsce pojawi się pomarańczowa.

Zapamiętaj dobrze te barwy, gdyż są one charakterystyczne dla wszystkich ciał białkowych. — Skoro badana substancja organiczna żółknie pod wpływem działania gorącego kwasu azotowego, a następnie zalana wodorotlenkiem amonu staje się pomarańczowa, jest to nieodzowny znak, że masz do czynienia z jakimś ciałem białkowym.

Taką reakcję białek z kwasem azotowym, a następnie wodorotlenkiem amonu, zwiemy reakcją ksantoproteinową.

Bardziej zaawansowani chemicy wiedzą z doświadczenia, że nieodzownym znakiem niedbałej pracy z kwasem azotowym są żółte plamy na rękach. No cóż, zbudowani jesteśmy przecież z białka, nic więc dziwnego, że i na naszej skórze zachodzi reakcja ksantoproteinowa. — A czy żółte plamy na rękach, powstałe w wyniku działania kwasu azotowego, potraktowane wodorotlenkiem amonowym, staną się pomarańczowe? — pytasz.

Możesz spróbować. Nie radzę Ci jednak używać do tego

celu zbyt stężonego wodorotlenku amonu. Poza tym uprzedzam, że plam takich nie da się niczym usunąć i zejdą one dopiero po paru dniach wraz z naskórkiem.

Drugą charakterystyczną dla białek reakcją barwną jest tzw. reakcja biuretowa.

Do 2 ml roztworu białka dodaj 1 ml 5% roztworu wodorotlenku sodu, NaOH, a następnie parę kropli rozcieńczonego roztworu siarczanu miedziowego, $CuSO_4$. Po ogrzaniu całość przybierze piękne fioletowoniebieskie zabarwienie.

Zabarwienie to pochodzi od tworzącego się białczanu miedzi, rozpuszczalnego w wodnych roztworach NaOH lub KOH.

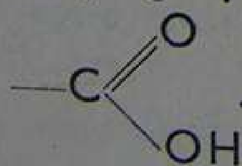
Słów parę o budowie

Jak wiesz, w skład cząsteczek białek, zbudowanych z aminokwasów, wchodzą oczywiście atomy azotu.

Zanim nauczysz się wykrywać ten pierwiastek w białkach, pomówimy o samym mechanizmie łączenia się ze sobą aminokwasów.

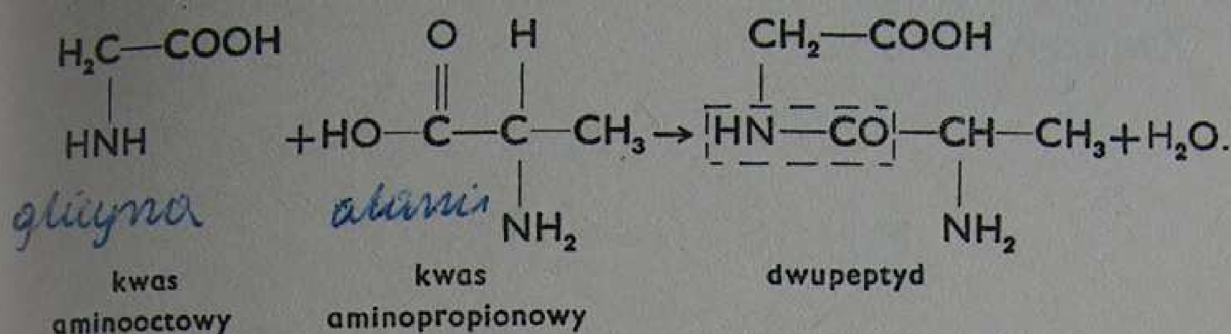
Na podstawie licznych badań stwierdzono, iż w białkach występuje wiązanie tzw. peptydowe —CO—NH—.

Wiązanie takie może powstać jedynie w wyniku reakcji grupy aminowej $—NH_2$ z grupą karboksylową



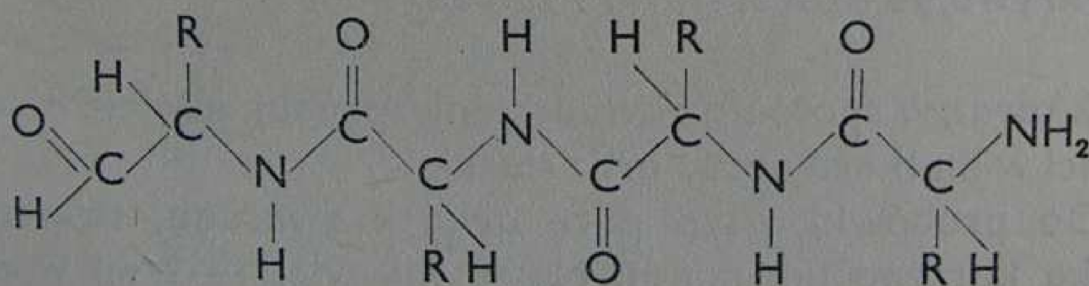
. A więc reakcje zachodzące pomiędzy dwiema

cząsteczkami najprostszych aminokwasów, np. aminooctowego i aminopropionowego możesz zapisać tak:



Ponieważ w wyniku połączenia się dwu cząsteczek powstała jedna, a przy tym wydzielona została woda, taką reakcję określamy jako polikondensację.

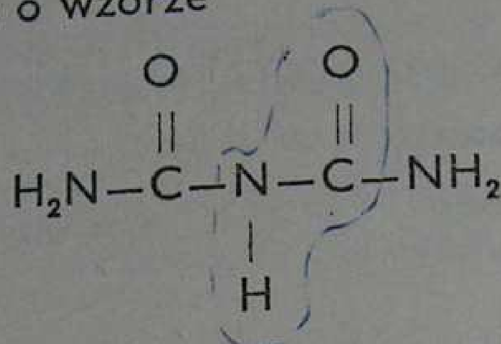
Powstały w wyniku połączenia się dwu aminokwasów peptyd posiada jeszcze wolne grupy aminowe i karboksylowe, czyli może się nadal łączyć z dalszymi jeszcze cząsteczkami aminokwasów. W rezultacie takiej polikondensacji powstaje bardzo długi łańcuch peptydowy. Z takich to właśnie elementów zbudowane są cząsteczki białek:



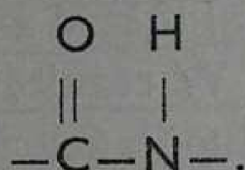
Teraz, znając już przynajmniej w ogólnym zarysie budowę białek, możemy sobie powiedzieć, na czym to właściwie polega owa opisana niedawno reakcja biuretowa.

Otóż sama nazwa „reakcja biuretowa'' nie pochodzi wcale od „narzędzia'' chemicznego — biurety, lecz od związku o nazwie — dwumocznik, czyli inaczej — biuret.

Związek ten o wzorze



zadany w alkalicznym środowisku rozcieńczonym roztworem $CuSO_4$, daje charakterystyczne fiołkowoniebieskie zabarwienie. Ponieważ identyczną reakcję dają też i białka, stąd wnioskujemy, iż zawierać one muszą wiązania typu



Wykrywanie azotu, siarki i żelaza

A teraz w sposób doświadczalny spróbuj dowieść obecności w białkach azotu oraz siarki.

Do probówki wsyp parę grudek twarogu, ściętego jajka kurzego lub mięsa. Następnie wlej 1—2 ml wody i wsyp 0,5 g stałego wodorotlenku sodu, NaOH.

Probówkę zamocuj ukośnie pod kątem 45° w łapce statywu, po czym ogrzewaj ją bardzo ostrożnie od dołu. Pamiętaj jednak, aby płomyk był mały i nie trzymaj go nigdy długo pod jednym punktem probówki. Gdy za-

wartość probówki pocznie już łagodnie wrzeć, w wylocie probówki umieść wilgotny czerwony papierek lakmusowy lub bezbarwny papierek fenoloftaleinowy.

Po paru minutach papierek pierwszy przybierze barwę niebieską, zaś drugi — sczerwienieje. Sprawcą tych zmian barw jest wydzielający się z probówki gaz, amoniak, NH_3.

Przejdźmy z kolei do wykrywania w białkach siarki.

Najprostsza, ale też i dosyć długotrwała metoda polega na czernieniu srebra *).

A oto metoda druga:

Do probówki wlej 10 ml naszego roztworu białka, dodaj 1 ml rozcieńczonego NaOH i 5—6 kropli roztworu octanu ołowiawego. Całość zmieszaj i zawartość probówki gotuj ostrożnie przez parę minut. Z łatwością zauważysz pojawienie się ciemnego osadu. Jest nim siarczek ołowiawy, PbS. Pod wpływem hydrolizy białka w roztworze alkalicznym, siarka przechodzi w stan jonowy i reaguje z kationem Pb^{2+}, tworząc nierozpuszczalny ciemny osad PbS.

W stosunkowo prosty sposób możesz również wykryć w niektórych białkach obecność żelaza.

Do 5 ml wody dodaj 2 ml świeżej krwi zwierzęcej, 0,5 ml HNO_3, po czym całość długo wstrząsaj. Następnie roztwór przelej do parowniczki umieszczonej na łaźni wodnej i odparuj prawie do sucha. Do parowniczki dolej teraz 5 ml wody, dodaj parę kropel HCl, po czym całość bardzo starannie wymieszaj i przesącz.

Gdy do klarownego przesączu dodasz parę kropel wod-

*) Opis jej znajdziesz na s. 24 i 26.

nego roztworu rodanku sodu, NaCNS, lub potasu, KCNS, całość natychmiast zabarwi się na kolor krwistoczerwony.

Tę charakterystyczną barwę dają z roztworami rodanków jony żelazowe, Fe^{3+}.

Żelazo zawarte w barwniku krwi, hemoglobinie, przez ogrzewanie z HNO_3, a następnie zakwaszenie HCl, przechodzi w chlorek żelazowy, $FeCl_3$, który reagując z rodankami daje nam krwistoczerwone zabarwienie.

Odróżnienie żelatyny od kleju zwierzęcego

Żelatyna moczona w zimnej wodzie pęcznieje, a w gorącej się rozpuszcza. Już roztwory 1:100 ostudzone dają galaretę. Roztwory żelatyny mają zdolność klejenia. Natomiast roztwory kleju zwierzęcego, tak skórnego jak i kostnego, są lepkie i kleiste. W przeciwieństwie do żelatyny nie tworzą w dużym rozcieńczeniu galaret. Roztwory kleju zwierzęcego zadane mieszaniną 5 g molibdenianu amonowego w 100 ml wody, z dodatkiem 35 ml stężonego HNO_3, dają obfity osad, zaś roztwory żelatyny reakcji tej nie dają. Na zakończenie pragnę Ci jeszcze wyjaśnić, iż głównym składnikiem żelatyny jest glutyna. Otrzymuje się ją z kalogenu, substancji kleistej zawartej w kościach i tkankach zwierzęcych.

Klej kostny czy klej skórny?

Skoro już kilkakrotnie padły nazwy: klej zwierzęcy, klej skórny i klej kostny, musimy sobie te pojęcia nieco „poukładać".

Otóż nazwa klej zwierzęcy jest pojęciem szerokim i obejmuje dwie podstawowe odmiany klejów, a mianowicie skórny i kostny. Te ostatnie dwie nazwy określają po prostu, z jakiego to surowca został wykonany dany klej. Zarówno odpadki skór, jak też i świeże kości zwierzęce zawierają substancję białkową kalogen, który w wyniku hydrolizy przechodzi w gluten.

Zarówno klej skórny, jak i kostny produkowane są w postaci tabliczek lub drobnych perełek. Ich głównym zastosowaniem jest łączenie drewna i papieru i stąd też używane są one w przemysłach: meblarskim, zapałczanym, papierniczym, poligraficznym, materiałów ściernych itd. Z wymienionej dwójki, klej skórny jest bardziej ceniony, gdyż wykonane nim złącza odznaczają się większą wytrzymałością mechaniczną.

Niestety, na oko, zarówno tabliczki, jak też i perełki obu tych klejów wyglądają identycznie, więc nie można ich rozróżnić. W znacznie lepszej sytuacji jesteśmy my, chemicy — ot, jedna prosta reakcja i już wiemy, z jakim klejem mamy do czynienia.

Aby dokonać identyfikacji kleju skórnego, musisz sporządzić odczynnik o składzie: 5 g siarczanu glinowo-amonowego (ałunu), $NH_4Al(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, w 100 ml wody. Z badanego kleju wykonaj 10% roztwór. Do probówki zawierającej 10 ml ogrzanego do 30°C roztworu badanego kleju dodaj 2 ml odczynnika. Jeżeli badany roztwór zawiera klej skórny, wówczas najdalej po 1—2 minutach tworzy się galareta. Reakcji tej nie daje roztwór kleju kostnego.

Dalej, w popiele kleju kostnego wykryć możesz znaczną

ilość P_2O_5, natomiast popiół kleju skórnego jest bogaty w CaO. Metody wykrywania związków fosforu oraz wapnia opisane są w innej książeczce z tej serii pt.: „Pierwiastki w moim laboratorium".

Wykrywanie kleju zwierzęcego i kazeiny w papierze lub tekturach

5 g drobnych kawałeczków papieru lub tektury zalej w zlewce 50 ml 1% wodnego roztworu chlorku amonu, NH_4Cl. Zlewkę nakryj szkiełkiem zegarkowym i ogrzewaj na łaźni wodnej przez 30 min. Roztwór przesącz, wlej do parowniczki i odparuj na łaźni wodnej do 1/2 pierwotnej objętości.

Po ostudzeniu, do roztworu dodaj 5 ml odczynnika molibdenianowego, opisanego przed chwilą przy identyfikacji żelatyny. Pod wpływem dodania odczynnika, strąci się osad, który odsącz przez mały sączek z bibuły. Osad ten przemyj na sączku małą ilością wody. Po przemyciu osad zalej na sączku 2% wodnym roztworem $CuSO_4$. Gdy woda już odcieknie, sączek umieść w parowniczce i zwilż go kilkunastu kroplami 5% roztworu NaOH.

Jeżeli badana próbka papieru czy tektury zawierała klej lub kazeinę, pod działaniem wodorotlenku sodu wystąpi od razu fioletowe zabarwienie tak charakterystyczne dla znanej Ci już reakcji biuretowej.

Warto jeszcze dodać, iż do wyrobu bibuły filtracyjnej nie używa się żadnych substancji klejących, a więc nie ma mowy, aby zanieczyściła ona badany preparat substancjami białkowymi.

Róg naturalny czy galalit?

Nie jestem pewien, czy wiesz, że odpowiednio zabarwione tworzywo sztuczne otrzymywane z kazeiny, czyli tzw. galalit, do złudzenia przypominać może naturalny róg.

Dlatego też warto poznać metodę umożliwiającą dokonanie bezbłędnej identyfikacji galalitu.



— A co z analizą płomieniową? — pytasz.

— Niestety, w tym przypadku jest ona zupełnie bezradna. Zwykłe spalanie próbki nic tu nie da, gdyż wydziela się i tu i tu zapach charakterystyczny ogólnie dla spalanych ciał białkowych.

Nieco więcej danych dostarczy Ci 10-minutowe gotowanie sproszkowanej próbki w 15% kwasie siarkowym. — Galalit w tych warunkach wydziela zapach względnie

miły, zbliżony do zapachu twarogu. Natomiast zapach wydzielany przez naturalny róg jest zdecydowanie nieprzyjemny.

Najpewniejsza jednak próba polega na miareczkowaniu ekstraktu 0,1 m roztworem nadmanganianu potasu, $KMnO_4$.

A więc 0,5 g drobno sproszkowanej próbki gotuj przez 2 minuty z 5 ml 2 n kwasu siarkowego i 50 ml wody. Następnie całość przesącz i klarowny przesącz miareczkuj do trwałego zabarwienia 0,1 n roztworu $KMnO_4$.

Jeżeli badana próbka zawierała galalit, zużyjesz co najmniej 6 ml roztworu. W przypadku rogu naturalnego — najwyżej 3 ml. Dodatkowych jeszcze informacji udzieli Ci zachowanie się roztworu podczas miareczkowania. I tak, jeżeli masz do czynienia z galalitem, to roztwór staje się mętny, pieni się, pływają w nim cząstki ściętego białka i wydziela się miły zapach estrowy, których to objawów nie zaobserwujesz w przypadkach rogu.

Na tym sprawę białek uważam w tej książce za zakończoną.



14. BENZEN. GŁOWA RODZINY ZWIĄZKÓW AROMATYCZNYCH

W większości dotychczas omawianych związków organicznych, z którymi przeprowadziliśmy różne doświadczenia, atomy węgla tworzyły łańcuchy krótsze, czasem rozgałęzione.

Teraz z kolei poznasz paru przedstawicieli wielkiej rodziny zwanej związkami aromatycznymi, w której to

rodzinie, jak wiesz, atomy węgla połączone są w zamknięte pierścienie.

Niejako głową tego rodu jest benzen.

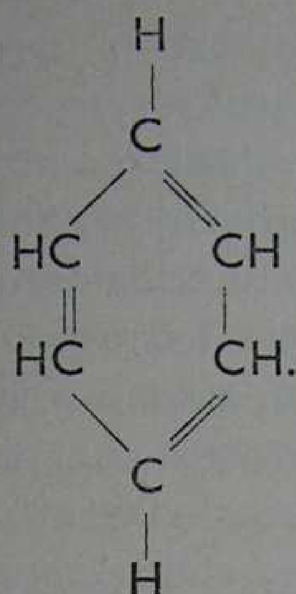
Kłopoty ze wzorem

W skład cząsteczki benzenu wchodzi 6 atomów węgla i 6 atomów wodoru. Związek ten przez długie lata stanowił nie lada zagadkę dla chemików. Jeżeli przyjmiemy, że atomy węgla są zawsze czterowartościowe, ze składu ilościowego cząsteczki benzenu, C_6H_6, wynika, że musi to być związek silnie nienasycony, zawierający liczne wiązania podwójne lub potrójne. Doświadczenia mówią jednak coś wręcz przeciwnego. Oto benzen nie wykazuje zupełnie cech związku nienasyconego.

Jak więc napisać wzór tej substancji?

Na to pytanie długo nie potrafił nikt odpowiedzieć. Rozwiązanie znalazł wreszcie chemik niemiecki, August Kekulé.

Wiele bezsennych nocy spędził Kekulé w swym laboratorium, badając właściwości benzenu i próbując bezowocnie napisać wzór strukturalny tego związku. Pewnego razu chemik znużony wyczerpującą pracą zdrzemnął się w swym fotelu. Miał wówczas dziwny sen. Oto na drzewie bawiło się 6 małp. W pewnej chwili zwierzęta te, obejmując się łapami i ogonami, zwisły z gałęzi tworząc foremny sześciokąt. Uczony ocknął się. Chwycił pióro i nakreślił na papierze podobny sześciokąt, zastępując małpy symbolami atomów węgla. Zaproponowany przez Kekulégo wzór benzenu miał postać następującą:



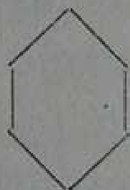
Mam nadzieję, że gdy znajdziesz w jakiejś książce inną historię genezy tego wzoru, to nie stracisz zaufania do rzetelności wiadomości przeze mnie podawanych. Bo niezależnie od anegdot, które się na ten temat powtarza, tak napisany wzór benzenu odpowiada dobrze wynikom doświadczeń i przetrwał do dziś.

Zgodnie z naszym założeniem, atomy węgla są tu czterowartościowe. Pozostaje tylko jedno „ale": sprawa podwójnych wiązań. Ze wzoru wynikałoby, iż w cząsteczce benzenu jest ich trzy. Natomiast, jak już mówiłem, doświadczalnie nie da się wykryć w benzenie żadnych cech charakterystycznych dla związków nienasyconych.

Sam twórca strukturalnego wzoru benzenu, Kekulé, nie potrafił na to udzielić jasnej i wyczerpującej odpowiedzi. Naginając niejako teorię do faktów doświadczalnych twierdził, iż podwójne wiązania w cząsteczce benzenu oscylują, występując na przemian pomiędzy coraz to innymi parami atomów węgla. Wyjaśnienie to było mocno sztuczne i niezadowalające, ale przez wiele lat nie umiano znaleźć lepszego.

Dokładne wytłumaczenie struktury cząsteczki benzenu i zarazem charakterystycznych właściwości tego związku przyniosła dopiero nowoczesna elektronowa teoria budowy związków organicznych. Wyjaśnia ona, iż dzięki specyficznemu oddziaływaniu na siebie elektronów 6 atomów węgla i 6 atomów wodoru, zawartych w cząsteczce benzenu, nie ma w tym związku ani normalnych wiązań pojedynczych, ani też podwójnych. Innymi słowy, w benzenie pomiędzy atomami węgla występują wiązania specyficzne, charakterystyczne dla wszystkich związków aromatycznych, czyli pierścieniowych, to jest takich, w których łańcuchy atomów węgla są zamknięte i tworzą sześcioczłonowe pierścienie. Każdy z atomów węgla związany jest z jednym tylko atomem wodoru.

Nie wdając się w zawiłości elektronowej teorii wiązań, poprzestaniemy na stwierdzeniu, że benzen ma budowę pierścieniową i zachowuje się tak, jakby był związkiem nasyconym. Wzór zaproponowany przez Kekulégo używany jest dziś powszechnie, przy czym dla uproszczenia opuszcza się zwykle symbole atomów węgla i wodoru, rysując jedynie sześciokąt:



Tak umownym symbolem oznacza się dziś na całym świecie benzen i jego pochodne, to jest związki, w których poszczególne atomy wodoru wchodzące w skład cząsteczki benzenu, zostały zastąpione innymi atomami lub grupami atomów.

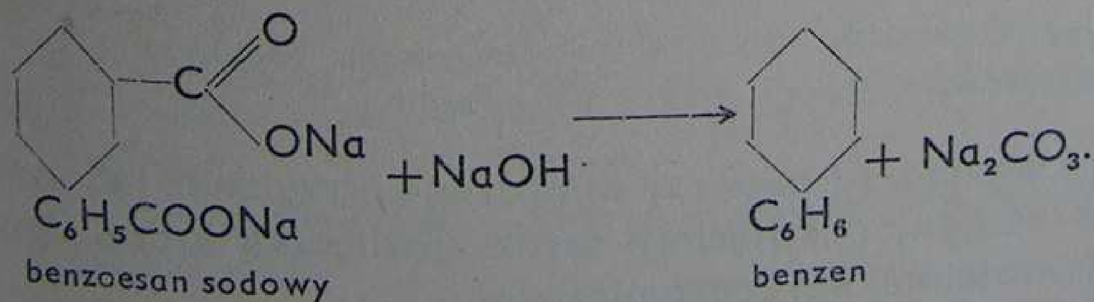
Benzen własnej produkcji

Ponieważ przewiduję cały cykl doświadczeń z benzenem i jego pochodnymi, musisz się koniecznie zaopatrzyć w ten związek. W sklepach z odczynnikami kupić można benzen czysty lub czysty do analiz w 0,7 l butelkach. Pamiętaj również, że surowy techniczny, a więc zanieczyszczony benzen występuje pod nazwą benzolu. Stosowany do celów technicznych benzol jest oczywiście zanieczyszczony, ale znacznie tańszy od benzenu i do naszych celów zupełnie wystarczający.

Benzen na skalę przemysłową od ponad 100 lat otrzymuje się ze smoły pogazowej. Coraz większego znaczenia nabiera synteza benzenu z produktów naftowych. Przez działanie na węglowodory alifatyczne katalizatorów chromowo-glinowych następuje odwodornienie, a następnie cyklizacja, czyli zamykanie się łańcuchów w pierścienie.

Ponieważ zarówno jedna, jak i druga metoda nie nadaje się do Twoich warunków laboratoryjnych, podaję jeszcze inną.

Oto przez ogrzewanie benzoesanu sodu (soli sodowej kwasu benzoesowego) z wodorotlenkiem sodu, otrzymać możesz benzen:



Jak pamiętasz, benzoesan sodu jest bezbarwnym krystalicznym lub ziarnistym proszkiem doskonale rozpuszczalnym w wodzie.

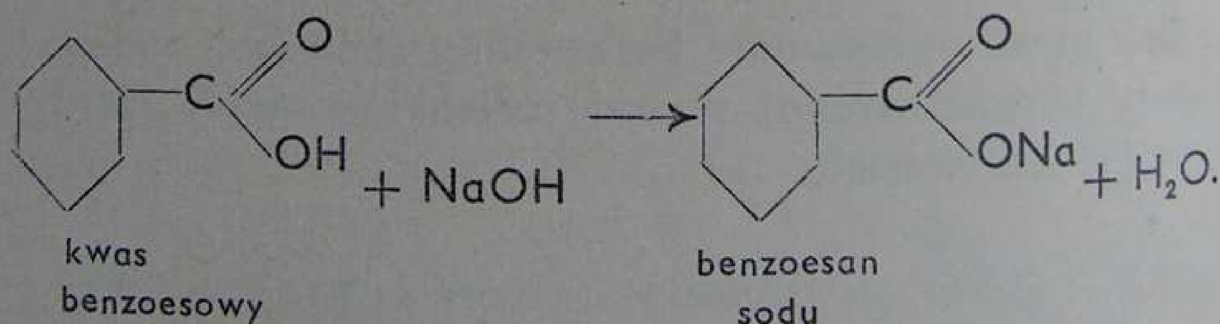
Aby otrzymać benzen, do kolbki destylacyjnej wsyp 140 g benzoesanu sodu, wlej 50 ml wody, po czym wsyp 60 g stałego wodorotlenku sodu, NaOH.

Kolbę destylacyjną postaw na siatce i trójnogu, połącz z chłodnicą wodną, osadź termometr i zacznij powolne ogrzewanie.

W temperaturze 85°C rozpocznie się rozkład benzoesanu, a jednocześnie pary powstającego w kolbce benzenu będą się skraplały w chłodnicy.

Ogrzewanie przerwij, gdy termometr pocznie wskazywać temperaturę ok. 98°C, co będzie sygnałem, że benzen już oddestylował, a poczyna wrzeć i skraplać się woda.

Jeżeli jednak do otrzymania próbki benzenu nie posiadasz benzoesanu sodu, to możesz użyć kwas benzoesowy. Kwas ten jednak musisz najpierw zobojętnić wodorotlenkiem sodu, aby otrzymać sól, benzoesan sodu.

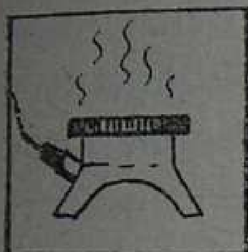


Zakładając, że taką czy inną drogą otrzymałeś lub zdobyłeś benzen, poświęcimy teraz chwileczkę czasu jego właściwościom fizykochemicznym.

UWAGA! BENZEN JEST ŁATWO PALNY



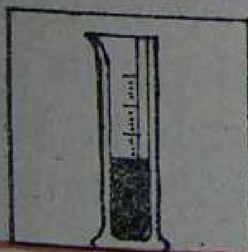
ŁAŹNIA WODNA



KRYTA GRZAŁKA



ZGASZONY PŁOMIEŃ



TYLKO100 ml

Temperatura topnienia benzenu wynosi 5,5°C*), a temperatura wrzenia +80,1°C.

Oczywiście musisz pamiętać, że dotyczy to związku chemicznie czystego. Natomiast zanieczyszczenia zawarte w benzenie obniżają jego temperaturę wrzenia. O tym fakcie musisz dobrze pamiętać, gdyż właśnie oznaczenie temperatury wrzenia mówi nam od razu o stopniu czystości związku.

Benzen jest cieczą bardzo łatwo palną i płonie silnie kopcąc. Pracując z tym związkiem trzeba zarygorystycznie przestrzegać zasad bezpieczeństwa. I tak, kolbę z benzenem wolno ogrzewać wyłącznie w łaźni wodnej, a nie bezpośrednio płomieniem palnika. Nie wolno Ci używać

*) Sprawdź to proszę, zanurzając probówkę z benzenem do mieszaniny lodu z solą.

otwartych grzałek elektrycznych, a podczas pracy z benzenem musisz mieć zawsze palnik zgaszony i nie operować naraz nigdy większymi ilościami tej cieczy niż 100 ml.

Mieszanki benzenowe

Warta odnotowania jest mieszalność benzenu w nieograniczonych stosunkach z eterem, alkoholem etylowym, acetonem, stężonym kwasem octowym. Zapamiętaj, że benzen nieźle rozpuszcza siarkę, jod i tłuszcze.

Skoro była mowa o nieograniczonej mieszalności benzenu z alkoholem, to od razu muszę dodać jeden zasadniczy warunek. Mianowicie, alkohol nie może zawierać zbyt wiele wody. Woda z benzenem się nie miesza, a jej rozpuszczalność w benzenie wynosi 1%.

Woda i alkohol etylowy wytwarzają z benzenem mieszaniny o bardzo swoistych właściwościach fizykochemicznych. Korzysta się z tego przy produkcji tzw. alkoholu absolutnego. Pomimo że alkohol etylowy oraz woda różnią się znacznie temperaturami wrzenia (78,3°C i 100°C), to jednak mieszaniny tych dwu cieczy nie da się rozdzielić całkowicie drogą zwykłej destylacji. Mianowicie gdy stężenie alkoholu osiągnie 95,5%, to od tej chwili poczynają do chłodnicy przechodzić pary o stałym składzie 95,5% alkoholu i 4,5% wody. Dlatego też, aby otrzymać alkohol wyżej procentowy, w technice używany jest właśnie benzen.

Po ogrzaniu mieszaniny zawierającej alkohol etylowy, wodę i benzen, początkowo do chłodnicy przechodzą pary

zawierające wszystkie 3 wymienione składniki. Z chwilą gdy z mieszaniny w naczyniu usunięta już zostanie cała woda, pary zawierają już tylko benzen i alkohol. Wreszcie po wyczerpaniu się całej ilości dodanego benzenu poczyna destylować niemal absolutny, gdyż 99,95% alkohol etylowy.

A teraz spróbuj wykryć wodę w benzenie. Jak już wspominałem, może się ona w nim rozpuścić w ilości



SIARCZAN MIEDZIOWY JAK RÓŻDŻKARZ WYKRYWA WODĘ

do 1%. Weź wobec tego 10 ml benzenu, wlej go do probówki, dodaj 1—2 krople wody, po czym całość długo mieszaj wstrząsając.

Teraz musisz przygotować odpowiedni wskaźnik — wykrywacz wody. Będzie nim sproszkowany i wysuszony w temperaturze ok. 250°C siarczan miedziowy, $CuSO_4$.

Jak wiesz, po dokładnym wysuszeniu związek ten traci całkowicie wodę krystalizacyjną i staje się białym pro-

szkiem. Tak wysuszony, bezwodny $CuSO_4$ wsyp do probówki z benzenem i całość zmieszaj.

Gdy osad $CuSO_4$ opadnie na dno, benzen zlej, a wówczas stwierdzisz, iż biały poprzednio siarczan miedziowy przybrał teraz niebieskie zabarwienie.

Właśnie ta niebieska barwa świadczy o tym, iż $CuSO_4$ pochłonął wodę zawartą w benzenie.

Na zakończenie radzę posiadany benzen oczyścić przez destylację, ponieważ w następnym rozdziale przeprowadzimy parę ciekawych syntez pochodnych benzenu.



15. WPROWADZAMY GRUPĘ NITROWĄ

Zanim dokonasz takiego wprowadzenia grupy nitrowej, przygotuj się do tej ważnej czynności, cofając się myślą aż do rozdziału 2 i przypomnij sobie, jak to związki nienasycone reagują z mocnymi kwasami.

— Nienasycone związki alifatyczne — mówisz — stosunkowo łatwo przyłączają stężony kwas siarkowy lub azotowy. Natomiast benzen, mimo że pozornie zawiera podwójne wiązania, to jednak dzięki swej pierścieniowej

budowie reaguje zupełnie inaczej. Oto zamiast reakcji przyłączania zachodzi reakcja podstawiania. W jej wyniku otrzymujemy kwas benzenosulfonowy lub nitrobenzen.

Zgadza się.

Na początku z bromem

Zanim otrzymasz nitrobenzen, a dalej anilinę i barwniki, proponuję Ci zapoznanie się z reakcją podstawiania atomów wodoru w cząsteczce benzenu na przykładzie bromowania.

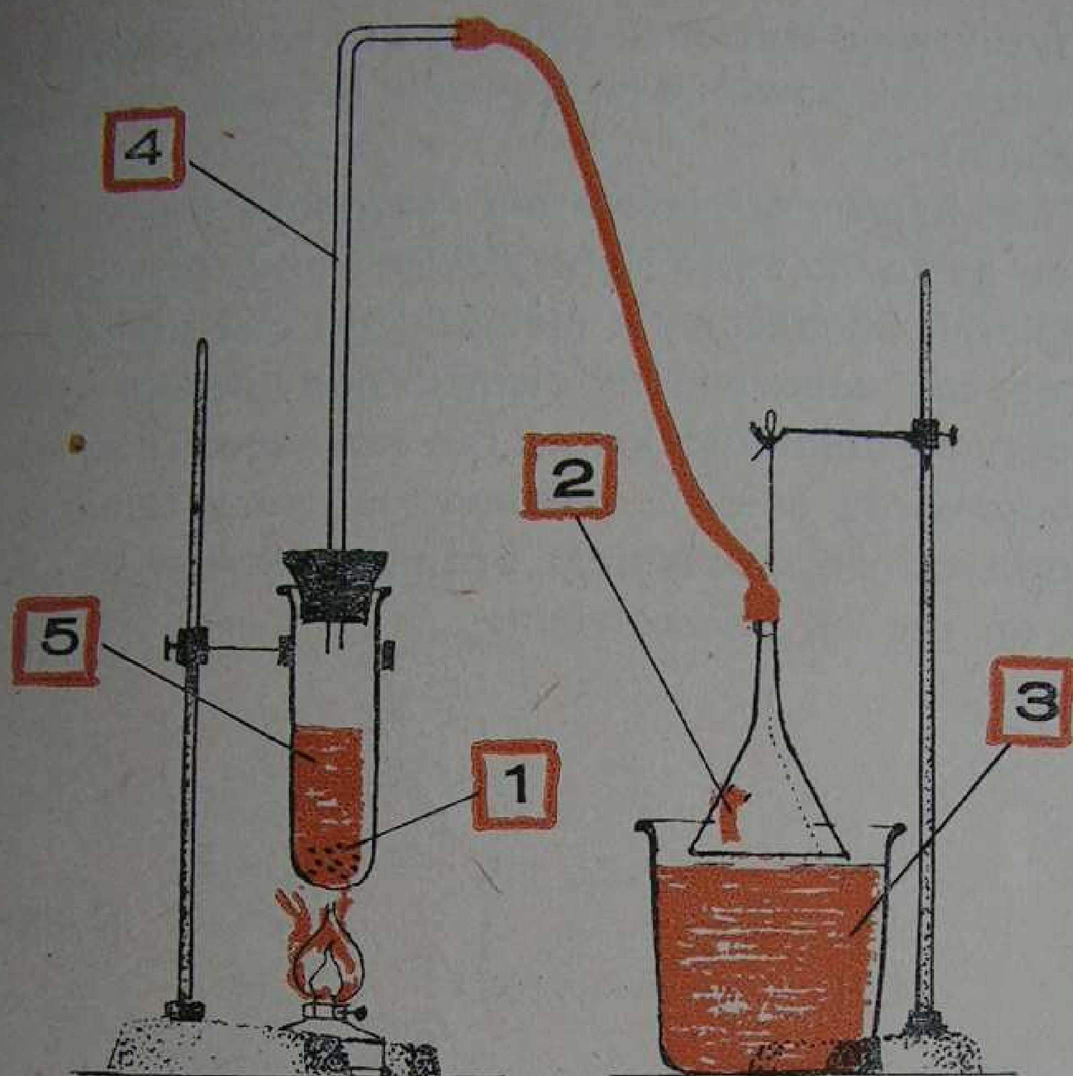
Do probówki zamocowanej w łapce statywu wlej 2 ml benzenu i 3 ml bromu w czterochlorku węgla.

Przygotuj korek, przez który przechodzi szczelnie długa rurka szklana, która spełniać będzie rolę chłodnicy zwrotnej. Wylot takiej chłodnicy połącz rurką z PCW z lejkiem zamocowanym tuż nad lustrem wody w zlewce. Całą tak zmontowaną aparaturę widzisz na rysunku obok.

Teraz do wody w zlewce dodaj parę kropli oranżu metylowego, zaś w stożku lejka przyklej taśmą klejącą kawałeczek niebieskiego papierka lakmusowego.

Gotowe? — To posuwamy się dalej.

Do probówki wrzuć parę opiłków żelaznych i natychmiast zatkaj wylot korkiem z rurką. Ogrzewaj łagodnie zawartość probówki. Po 10 minutach zauważysz, że czerwony poprzednio roztwór, wskutek obecności bromu, ulegnie odbarwieniu.



1 OPIŁKI ŻELAZNE

2 PAPIEREK LAKMUSOWY

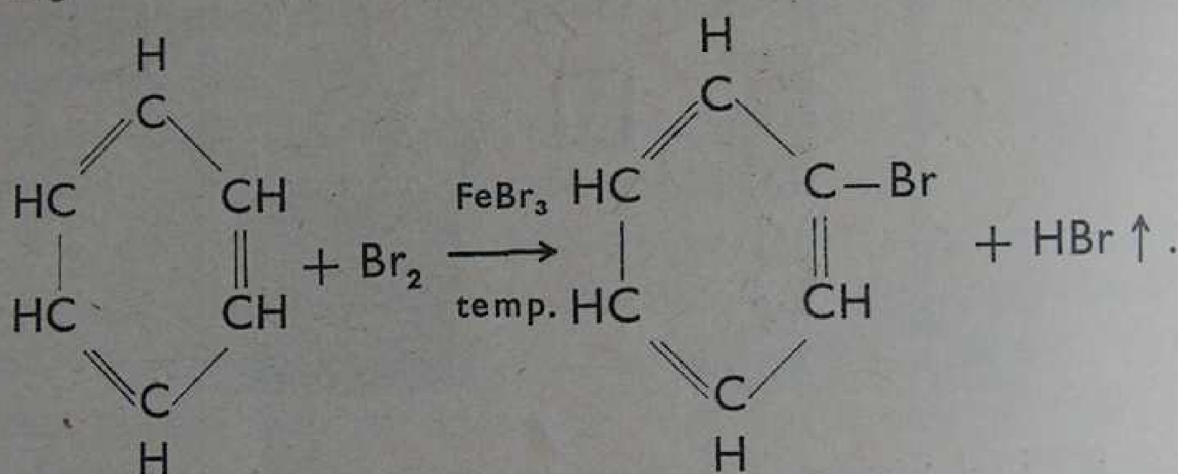
3 WODA Z ORANŻEM METYLOWYM

4 DŁUGA RURKA SZKLANA (CHŁODNICA ZWROTNA)

5 2 ml BENZENU + 3 ml BROMU W CZTEROCHLORKU WĘGLA

Czyżby więc benzen skapitulował i zareagował z bromem tak, jak powinny reagować z bromem związki nienasycone?

O nie. Benzen tak łatwo nie rezygnuje. Proszę, zwróć uwagę na to, co stało się w zlewce i pod stożkiem lejka. Papierek lakmusowy z niebieskiego stał się czerwony, a i obecne zabarwienie oranżu metylowego dobitnie świadczy o działalności kwasu i to mocnego. Taką właśnie dał odpowiedź benzen, bowiem zmuszony temperaturą i katalitycznym działaniem bromku żelazowego, $FeBr_3$, uległ on reakcji podstawienia.

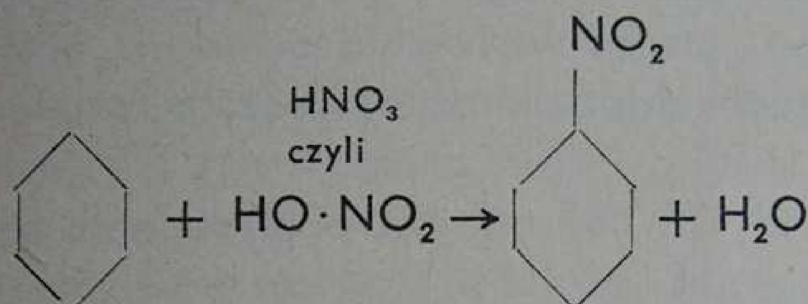


Jak widzisz z podanego schematu reakcji, nie nastąpiło przyłączenie bromu do pierścienia benzenowego, lecz zamiana, czyli podstawienie jednego atomu wodoru atomem bromu. Jednocześnie powstał bardzo silny kwas bromowodór, którego obecność wykryta już została w zlewce.

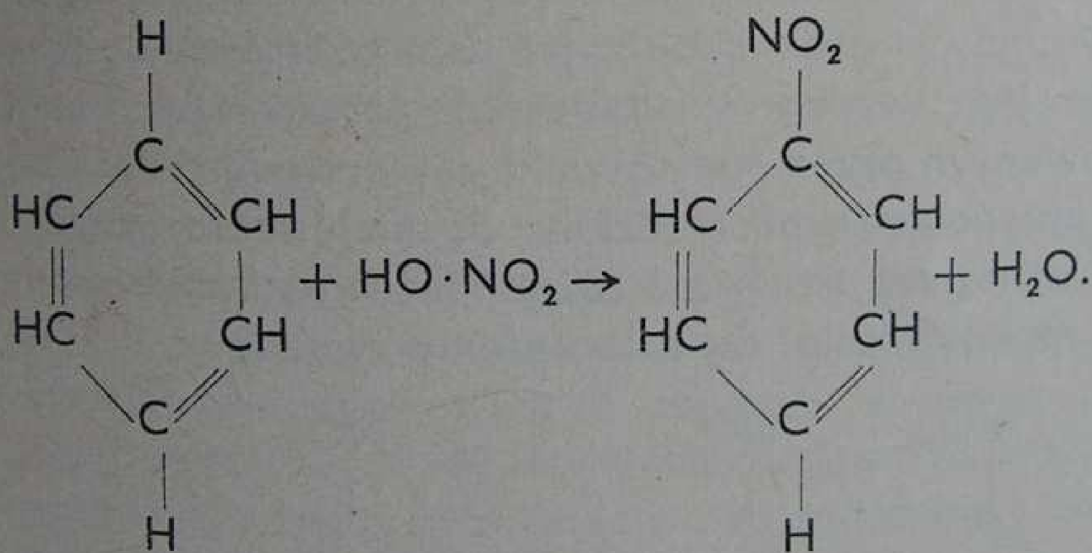
Nitrowanie

W języku chemicznym reakcją nitrowania określamy podstawianie jednego lub więcej atomów wodoru w cząsteczce danego związku grupami nitrowymi, NO_2.

W Twoim konkretnym przypadku reakcję nitrowania benzenu zapisać możemy tak:



bądź też strukturalnie:



A więc wszystko się zgadza, jeden atom wodoru zostaje oderwany od pierścienia benzenowego i łącząc się z grupą HO kwasu azotowego tworzy cząsteczkę wody. Natomiast grupa nitrowa, NO_2, zostaje przyłączona do pierścienia.

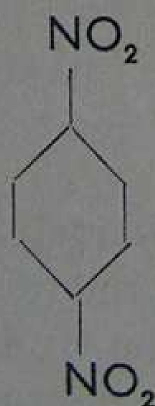
Ty masz jednak inny problem. Pytasz:

— Dlaczego to, pisząc wzory nitrobenzenu, grupę nitrową, NO_2, umieściłem przy górnym atomie węgla pierścienia, a nie dajmy na to dolnym czy którymś z bocznych, jak to miało miejsce w przypadku bromobenzenu?

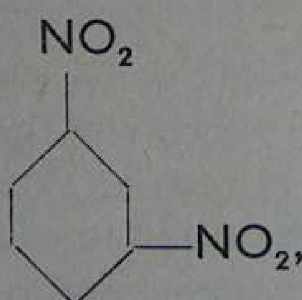
Otóż, ogólnie biorąc, w przypadku tylko jednego podstawnika, wprowadzonego do pierścienia, miejsce, w jakim go napiszesz we wzorze, nie odgrywa żadnej roli. Podobnie np., pisząc wzór chlorowodoru, położenie wodoru względem chloru można wyrazić zupełnie dowolnie, HCl, ClH, $\overset{H}{Cl}$, $\underset{H}{Cl}$. Tak też jest w pierścieniu benzenu zawierającym jeden podstawnik.

Zupełnie natomiast inaczej przedstawiać się będzie sprawa, gdy w grę wchodzą już dwa podstawniki. Teraz musisz już bardzo skrupulatnie przestrzegać miejsc zajmowanych przez podstawniki w pierścieniu.

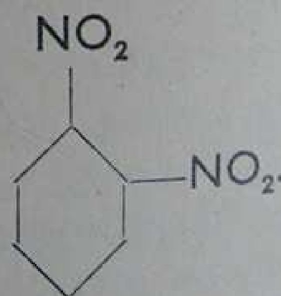
W przypadku wprowadzenia do pierścienia benzenowego dwu grup istnieją 3 różne możliwości ich wzajemnego rozlokowania. Są to położenia zwane:



para



meta



orto

Stąd wyprowadzone nazwy związków:
para dwunitrobenzen lub w skrócie *p*-dwunitrobenzen,
meta dwunitrobenzen lub w skrócie *m*-dwunitrobenzen,
orto dwunitrobenzen lub w skrócie *o*-dwunitrobenzen.

Podane wyżej oznaczenia i nazwy dwupodstawionych odnoszą się oczywiście i do wszystkich innych grup.

Czym i jak nitrujemy?

Do nitrowania stosuje się kwas azotowy lub tzw. mieszaninę nitrującą, zawierającą stężony kwas siarkowy i azotowy.

Przebieg reakcji nitrowania zależy od stężenia użytego kwasu azotowego, temperatury, sposobu dawkowania reagentów, czasu trwania reakcji, powierzchni zetknięcia reagentów, wymiany cieplnej itd.

Przede wszystkim pamiętaj, że nitrowanie jest reakcją egzotermiczną.

Reakcję nitrowania prowadzi się na ogół w temperaturach niskich (0 do 60°C), ponieważ w temperaturach wyższych reakcja może przebiegać zbyt gwałtownie, kwas azotowy może utleniać związek, a nawet może nastąpić wybuch. Jednak obniżenie temperatury reakcji w większym stopniu hamuje działanie utleniające kwasu azotowego niż jego działanie nitrujące.

W wyniku nitrowania powstaje związek nitrowy oraz woda. Kwas siarkowy, zawarty w mieszaninie nitrującej spełnia rolę katalizatora przyspieszającego reakcję.

Wprowadzenie grupy nitrowej do cząsteczki związku o charakterze kwasowym zwiększa kwasowość otrzy-

mywanego związku, np. nitrofenole są bardziej kwaśne od fenolu. Przeciwnie, związki o charakterze zasadowym po nitrowaniu wykazują słabsze własności zasadowe, np. nitroanilina jest słabszą zasadą od aniliny.

Związki nitrowe mają duże znaczenie praktyczne, stosuje się je np. do otrzymywania amin, które z kolei są związkami wyjściowymi do syntez barwników, środków farmaceutycznych i in. Niektóre związki nitrowe, jak np. trójnitrobenzen, trójnitrotoluen, trójnitrofenol, są stosowane jako materiały wybuchowe.

Twój nitrobenzen

Warunkiem otrzymania nitrobenzenu z dobrą wydajnością jest prowadzenie reakcji w temp. 50—60°C oraz dobre, ciągłe mieszanie. Benzen nie rozpuszcza się w mieszaninie nitrującej, dlatego reakcja nitrowania zachodzi tylko na powierzchni zetknięcia benzenu z mieszaniną nitrującą. Powiększenie powierzchni przez mieszanie zwiększa szybkość reakcji oraz zmniejsza możliwości miejscowych przegrzań wskutek złego odprowadzania ciepła.

Oprócz nitrobenzenu tworzą się małe ilości dwunitrobenzenu. Jeżeli reakcja prowadzona jest w wyższej temperaturze niż 60°C, to powstają duże ilości dwunitropochodnych.

Otrzymany nitrobenzen oddzielisz od mieszaniny nitrującej, przemyjesz wodą, wysuszysz i oczyścisz przez destylację.



NITROBENZEN

Nitrobenzen jest cieczą o słomkowej barwie i bardzo silnym zapachu gorzkich migdałów. Jest on prawie nierozpuszczalny w wodzie, za to doskonale w alkoholu, acetonie, eterze i benzynie. Temperatura wrzenia nitrobenzenu wynosi 210,9°C.

I co bardzo ważne — nitrobenzen jest dla zdrowia szkodliwy, m.in. wywołuje silne podrażnienia skóry. Poza tym zdarzają się wypadki zatruć, spowodowane używaniem nitrobenzenu jako olejku o zapachu migdałowym do ciast.

Po tych wszystkich wyjaśnieniach i radach możemy nareszcie przystąpić do syntezy.

Do kolby kulistej o pojemności 500 ml wlej 55 ml stężonego kwasu azotowego, HNO_3, następnie dodawaj małymi porcjami, starannie mieszając, 62 ml stężonego kwasu siarkowego, H_2SO_4. Podczas dodawania kwasu siarkowego mieszanina rozgrzewa się, dlatego ciecz musisz chłodzić przez zanurzenie kolby w misce z zimną wodą.

Kolbę zamknij korkiem z dwoma otworami, w jednym umieść termometr sięgający prawie do dna kolby, w dru-

giej ustawioną pionowo chłodnicę powietrzną długości 50 ml jako zwrotną. Następnie przez chłodnicę powietrzną dodawaj porcjami po 3—5 ml 44,5 ml benzenu. Po dodaniu każdej porcji, w celu jak najlepszego wymieszania benzenu z mieszaniną nitrującą, zawartość kolby energicznie wstrząsaj przez 5—10 minut. Jednocześnie musisz obserwować wskazania termometru, ponieważ temperaturę mieszaniny trzeba utrzymywać w zakresie 50—60°. W razie potrzeby kolbę studź strumieniem wody.

Po dodaniu całej ilości benzenu, co potrwa około 1 godziny, kolbę umieść na łaźni wodnej ogrzanej do temp. 60° i w tej temperaturze pozostaw ją przez 30 minut. Co 5 minut kolbę silnie wstrząsaj w celu jak najlepszego wymieszania zawartości. Po upływie tego czasu reakcja nitrowania jest już ukończona.

Zawartość kolby przelej do rozdzielacza, w którym ciecz szybko rozdziela się na dwie warstwy: górną stanowi surowy nitrobenzen, a dolną mieszanina nitrująca. Dolną warstwę spuść do przygotowanej kolby stożkowej, a pozostały nitrobenzen przemyj przez wytrząsanie z 50 ml wody.

Ale teraz uważaj — w dolnej części rozdzielacza zbiera się nitrobenzen, w górnej zaś — woda z zanieczyszczeniami i dlatego następną czynnością będzie usunięcie resztek kwasów. W tym celu nitrobenzen spuść do kolby stożkowej o pojemności 250 ml i dodaj parę mililitrów nasyconego roztworu węglanu sodu, Na_2CO_3. Zawartość kolby energicznie wstrząsaj i po odstaniu zbadaj odczyn wodnego roztworu papierkiem lakmusowym. Odczyn roztworu powinien być obojętny. Jeżeli jednak jest kwaś-

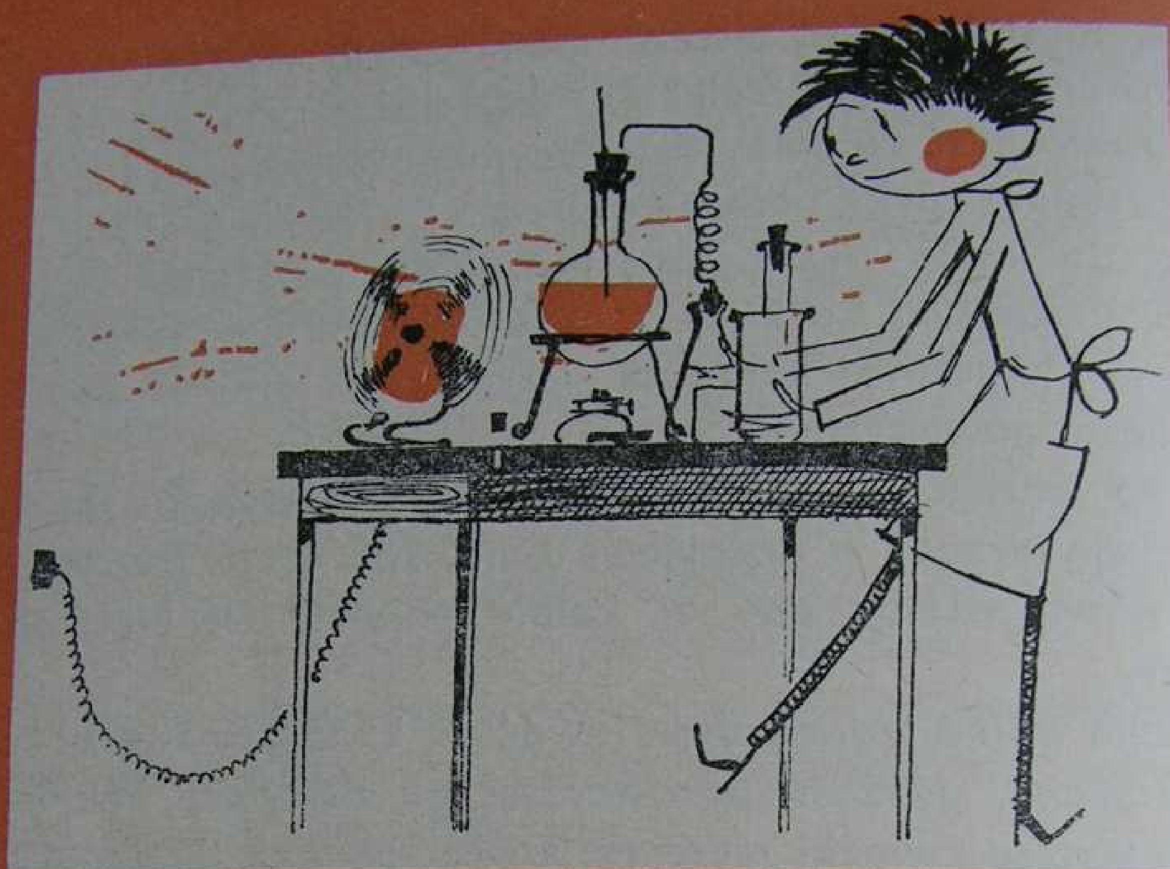
ny, musisz dodać jeszcze małą porcję węglanu sodu. Zawartość kolby przelej do rozdzielacza, osuszony nitrobenzen spuść do kolby destylacyjnej o pojemności 100 ml. Następnie rurkę odlotową połącz z chłodnicą powietrzną, do kolby wrzuć parę kawałków porcelany, szyjkę kolby zamknij korkiem z osadzonym w nim termometrem i ogrzewaj kolbę na siatce lub — jeżeli możesz — w łaźni powietrznej.

Po odrzuceniu pierwszych kropli destylatu zbieraj frakcję wrzącą w granicach temp. 206—211°. Destylację przerwij wtedy, gdy w kolbie pojawią się białożółte pary.

Nie wolno jednak destylować do końca, to znaczy tak do sucha, gdyż w pozostałości po destylacji znajdują się wyższe związki nitrowe, które wskutek ogrzania do wyższej temperatury mogą rozłożyć się powodując niewielki wybuch.

W ten sposób otrzymasz ok. 50 g nitrobenzenu, co wynosi około 80% wydajności teoretycznej.

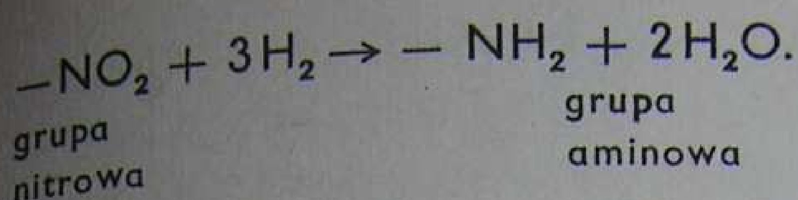
Oczyszczony przez destylację preparat przelej do butelki z korkiem szlifowanym i zaraz naklej etykietkę z odpowiednim napisem.



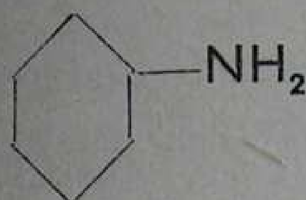
16. A TERAZ REDUKCJA

W poprzednim rozdziale działając mieszaniną nitrującą na benzen, spowodowałeś oderwanie od pierścienia jednego atomu wodoru, na którego miejsce natychmiast przyłączyła się grupa nitrowa NO_2.

Postaraj się teraz zredukować grupę NO_2 nitrobenzenu. Innymi słowy, dwa atomy tlenu w grupie nitrowej NO_2 musisz zastąpić dwoma atomami wodoru.



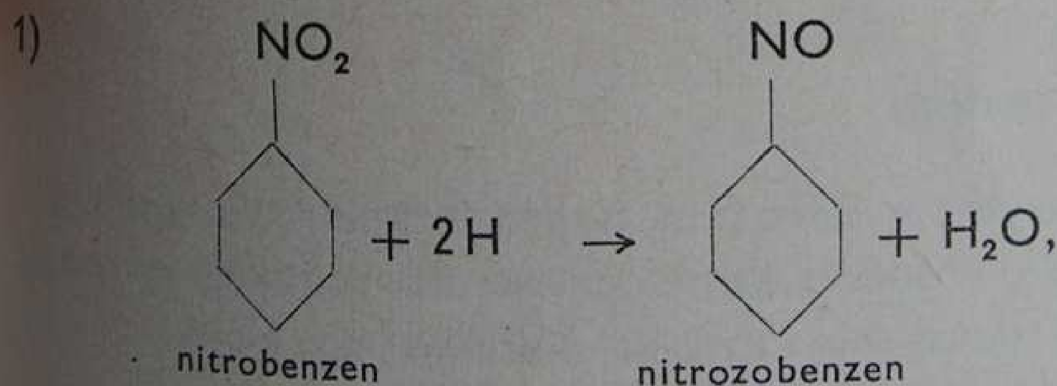
Reakcja redukcji nitrobenzenu do aniliny, bo tak właśnie zwie się benzen zawierający jedną grupę aminową, NH_2,



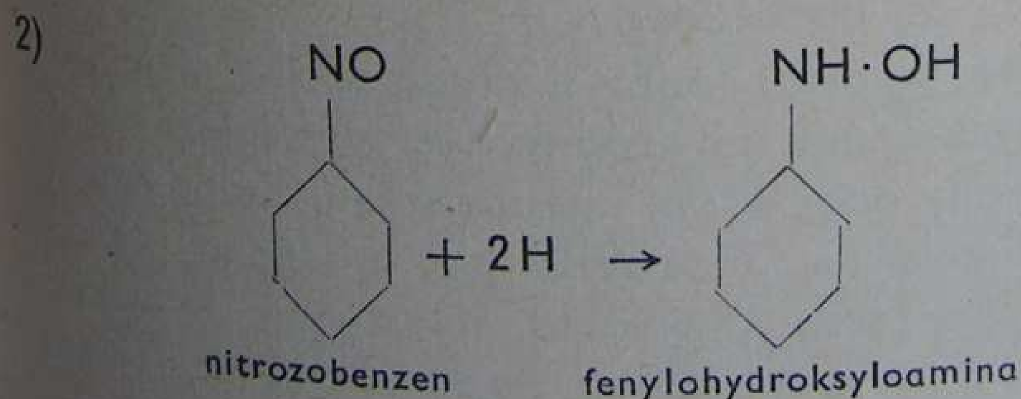
ma różny przebieg w zależności od środowiska reakcji. Ponieważ mechanizm reakcji redukcji w środowisku alkalicznym jest dosyć zawiły, ograniczymy się jedynie do redukcji w środowisku kwaśnym. Jest to uzasadnione jeszcze i tym, iż redukcję nitrobenzenu prowadzić będziesz właśnie w środowisku kwaśnym.

Redukcja nitrobenzenu przebiega w 3 etapach:

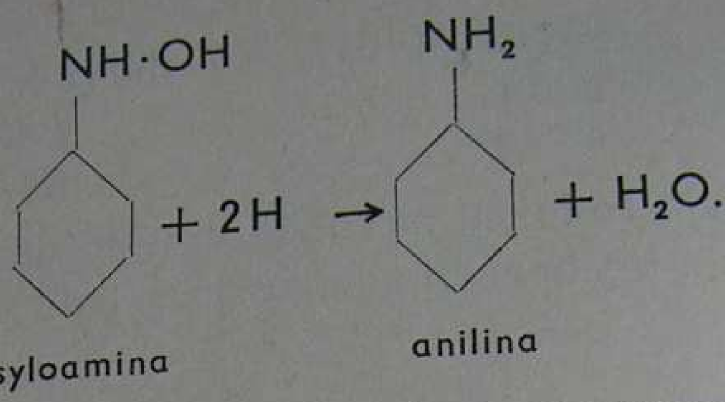
1)



2)



3)



Jeżeli redukcję prowadzić będziesz energicznie przy użyciu silnych reduktorów, to otrzymasz produkt ostateczny, czyli anilinę.

Zanim jednak przystąpisz do prac nad otrzymaniem aniliny, przypominam, iż związek ten nie jest wcale dla naszego organizmu obojętny. Dlatego też musisz pracować bardzo ostrożnie, najlepiej pod wyciągiem, a pomieszczenie do pracy dobrze wywietrzyć. Podane środki ostrożności mają za zadanie uchronienie naszego organizmu przed wdychaniem par aniliny.

A więc anilina

Najtańszym, a zarazem najskuteczniejszym sposobem wywiązania wodoru koniecznego do redukcji nitrobenzenu jest działanie kwasu solnego na opiłki żelaza.

Zabieramy się do roboty.

Do litrowej kulistej kolby z długą szyjką wsyp 40 g odtłuszczonych opiłek lub drobnych strużyn żelaznych, dodaj 50 ml wody oraz 20 ml nitrobenzenu. Kolbę zamknij korkiem gumowym, w którym jest osadzona pionowo chłodnica powietrza (zwrotna). Następnie z cylindra miarowego, w którym znajduje się 60 ml stężonego kwasu

solnego, wlej do kolby 2 ml kwasu i kolbę silnie wstrząsaj w celu dokładnego wymieszania cieczy.

Nitrobenzen ulega redukcji i temperatura cieczy wyraźnie wzrasta, jednocześnie mieszanina ciemnieje wskutek wytrącania się produktów hydrolizy chlorków żelaza. Następne porcje po 2—3 ml kwasu solnego dodawaj w odstępach 5—8 minutowych.



Uwaga: Dodanie na raz większych porcji kwasu może wywołać burzliwy przebieg reakcji i wyrzucenie cieczy z kolby.

Po dodaniu każdej porcji kwasu solnego ciecz musisz jak najlepiej wymieszać w celu zwiększenia powierzchni zetknięcia nitrobenzenu z roztworem wodnym. W przypadku gdy reakcja przebiega zbyt gwałtownie, mieszaninę reakcyjną ochłodź przez zanurzenie kolby w misce z zimną wodą (nie wolno Ci dopuścić do wrzenia w kolbie).

Pod koniec możesz zwiększyć szybkość dodawania kwasu. Po dodaniu już całej ilości kwasu solnego kolbę umieść na łaźni wodnej i ogrzewaj tak długo, aż zniknie zapach nitrobenzenu (trwa to ok. 40 min.). Po oziębieniu ciecz zalkalizuj przez powolne, stopniowe dodanie roztworu 25 g wodorotlenku sodu w 50 ml wody.

Teraz następuje moment najtrudniejszy. Musisz mianowicie z całej zawartości kolby wydzielić powstałą tam anilinę. Najprostszy sposób polega na wykonaniu tzw. destylacji z parą wodną.

W tym celu kolbę z roztworem poreakcyjnym ogrzewa się na siatce azbestowej i jednocześnie do roztworu wprowadza gorącą parę wodną, wytworzoną w sąsiednim naczyniu. Niektóre związki (jak właśnie Twoja anilina), odznaczające się wysoką temperaturą wrzenia, są bardzo lotne z gorącą parą wodną.

— Na czym to polega? — pytasz.

Na sumowaniu się prężności par wody i aniliny.

Ponieważ widzę, że nie jesteś zachwycony tak lapidarną odpowiedzią, omówię to trochę dokładniej.

Jak wiesz, woda w normalnych warunkach zaczyna wrzeć dopiero wówczas, gdy prężność powstających par przewyższy ciśnienie atmosferyczne, czyli 760 mm Hg, co następuje przy ok. 100°C.

Z kolei pary aniliny uzyskują prężność 760 mm Hg dopiero w temperaturze 184°C. Gdy jednak do gorącej mieszaniny wody z aniliną wprowadzi się parę wodną, to następuje sumowanie prężności par:

$$P = P_{aniliny} + P_{wody} = 760 \text{ mm Hg}.$$

— Co na tym zyskujemy? — pytasz dalej.

Unikamy rozkładu aniliny.

Bo anilina ogrzana do temperatury wrzenia, a więc do 184°C, ulega częściowemu rozkładowi. Wielką zaletą destylacji różnych cieczy z parą wodną jest to, że odbywa się ona z zasady w temperaturze poniżej 100°C. Ma to ogromne znaczenie zwłaszcza przy wydzielaniu łatwo ulegających rozkładowi substancji zapachowych.

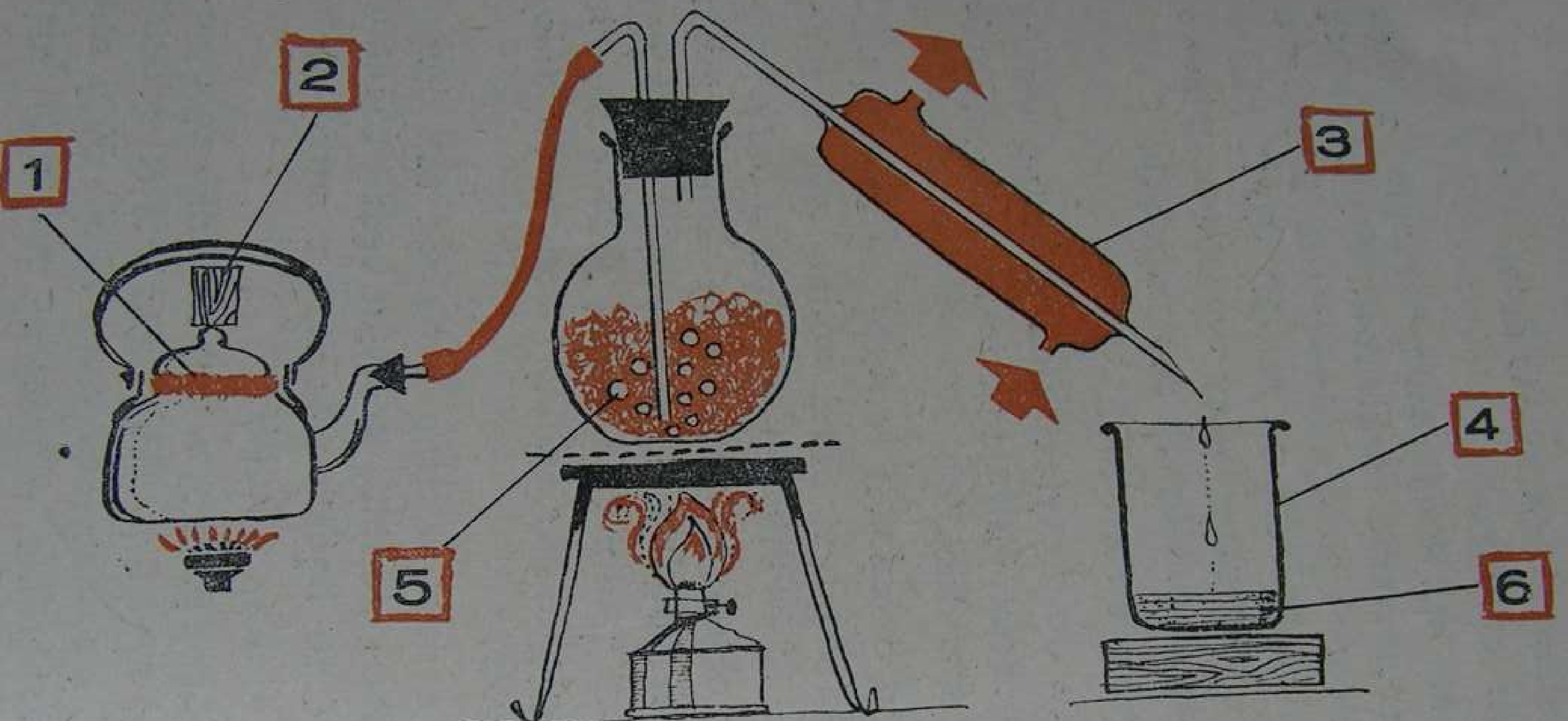
Ale powróćmy znów do aniliny.

Najprostszy zestaw do destylacji z parą wodną widzisz na rysunku s. 276. A teraz, jeśli się czujesz na siłach, spróbuj wykonać taką destylację.

Kolbkę, w której prowadziłeś reakcję, ogrzewaj i jednocześnie wprowadź do niej parę wodną wytworzoną w osobnym naczyniu. Z chwilą wprowadzenia pary wodnej zauważysz, iż w chłodnicy pocznie się skraplać jakaś mętna, mleczna ciecz. Będzie to najlepszym dowodem rozpoczęcia destylacji. Anilina z wodą prawie się nie miesza, stąd po skropleniu par aniliny i wody w chłodnicy powstaje mleczna ciecz.

Swoją destylację z parą wodną prowadź tak długo, aż spływający z wylotu chłodnicy destylat będzie zupełnie klarowny. Świadczyć to będzie niezbicie o całkowitym już oddestylowaniu aniliny z kolby.

Jeżeli wszystko dobrze poszło, w odbieralniku zgromadziło się około 250 ml destylatu. Aby teraz łatwiej oddzielić anilinę od wody, do destylatu wsyp około 50 g soli kamiennej, całość dokładnie wymieszaj, po czym wlej do rozdzielacza.



1 USZCZELNIĆ CIASTEM

2 KLOCEK DREWNIANY

3 CHŁODNICA WODNA

4 ODBIERALNIK

5 WTŁACZANA PARA WODNA

6 ANILINA

Anilina jest żółtawą, oleistą, ciężką cieczą, którą łatwo oddzielisz od roztworu wodnego.

Jeżeli natomiast z jakichkolwiek powodów nie stać Cię na zmontowanie zestawu do destylacji z parą wodną, to postaraj się o 250 ml benzenu. Po prostu za pomocą tej cieczy, nie mieszającej się z wodą, wyekstrahujesz, czyli wymyjesz z całej mieszaniny anilinę, która w benzenie rozpuszcza się znakomicie.

Zawartość kolby przesącz, aby oddzielić opiłki, wlej do dużego rozdzielacza, dodaj ok. 80 ml benzenu i całość długo wstrząsaj. Po 15 minutach odstania się zawarta w mieszaninie anilina zgromadzi się w górnej warstwie benzenowej.

Dolną warstwę spuść do zlewki, zaś górną, tę z aniliną, przelej do kolby destylacyjnej.

Spuszczoną do zlewki ciecz, ponieważ zawiera ona jeszcze sporo aniliny, wlej ponownie do rozdzielacza, dodaj 80 ml benzenu i silnie wstrząsaj.

Po ustaniu i rozdzieleniu się cieczy ponownie spuść dolną warstwę do zlewki, zaś górną do kolby destylacyjnej.

Zabieg ekstrakcji aniliny powtórz jeszcze po raz trzeci, dodając ok. 50 ml benzenu.

Teraz masz już surową anilinę zgromadzoną w ok. 200 ml benzenu. Po pierwsze trzeba usunąć wodę. W tym celu do kolby wsyp 10 g stałego KOH i całość mieszaj. Następnie kolbę ustaw na łaźni wodnej, połącz ją z chłodnicą wodną i oddestylowuj benzen, który, jak wiesz, wrze w temperaturze 80,1°C.

Po oddestylowaniu benzenu kolbę ustaw na siatce

azbestowej, wsyp do niej 2—3 g pyłu cynkowego (zapobieganie utlenianiu), chłodnicę wodną zmień na powietrzną i rozpocznij ogrzewanie.

Początkowo uchodzą różne mieszaniny wodne. Ale Ty zacznij zbierać dopiero frakcję, gdy temperatura wynosić będzie 180—185°C. Powinieneś otrzymać około 15 g aniliny. Ciecz tę należy przechowywać w naczyniu z ciemnego szkła i z docieranym korkiem.

Po wielu trudach i kłopotach związanych z nitrowaniem benzenu, a następnie jego redukcji jesteś wreszcie szczęśliwym posiadaczem aniliny.

Zresztą, może nie doszedłeś do tego związku poprzez 3 kolejne reakcje, a sprawę uprościłeś sobie nabywając anilinę w sklepie, tym niemniej teraz już razem przystąpimy do licznych z nią doświadczeń.

Identyfikacja aniliny

Do probówki wlej 5 ml wody, dodaj 0,5 ml aniliny i całość mocno wstrząsaj. Następnie dodaj 3—5, ale **nie więcej** kropli wodnego roztworu podchlorynu sodu, $NaOCl$, lub wapnia, $Ca(OCl)_2$. Zawartość probówki zabarwi się na fioletowo.

Teraz dodaj 5 ml eteru i całość dokładnie wstrząsaj. I oto dolna warstwa wodna przybierze barwę niebieską, natomiast górna, eterowa — czerwoną.

Ale i na tym jeszcze nie koniec.

Zamiast eteru do brunatnofioletowego roztworu dodaj 1—2 krople fenolu oraz 1 ml rozcieńczonego NH_4OH.

Całość stanie się niebieska, zaś po zakwaszeniu — czerwona.

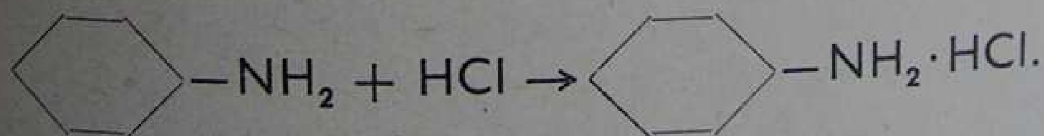
Do probówki wlej 5 ml aniliny, dodaj 1 ml stężonego H_2SO_4, po czym do roztworu takiego zanurz drzazgę sosnową. Drzazga natychmiast barwi się na żółto.

Do probówki wlej 5 ml kwasu chromowego, H_2CrO_4, lub wodnego roztworu chromianu potasowego zakwaszonego stężonym H_2SO_4. Po dodaniu 2—5 kropli aniliny całość barwi się na zielono, przy czym wytrąca się osad.

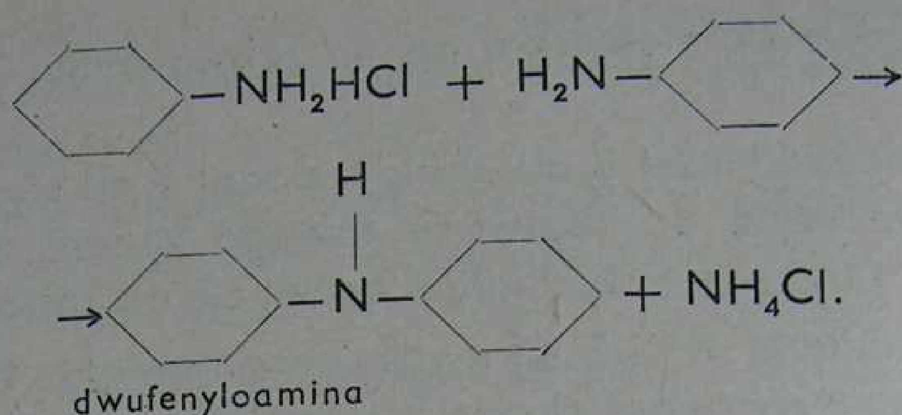
Odczynnik na kwas azotowy

Mając anilinę wykonasz teraz związek o nazwie dwufenyloamina, która jest doskonałym i nadzwyczaj czułym odczynnikiem na kwas azotowy.

Pracę zacznij od wykonania chlorowodorku aniliny. W tym celu do probówki wlej 5 ml aniliny, 2 ml wody i 3 ml stężonego HCl. Po silnym wstrząsaniu otrzymasz klarowną ciecz, która jest nowym związkiem chemicznym: chlorowodorkiem aniliny



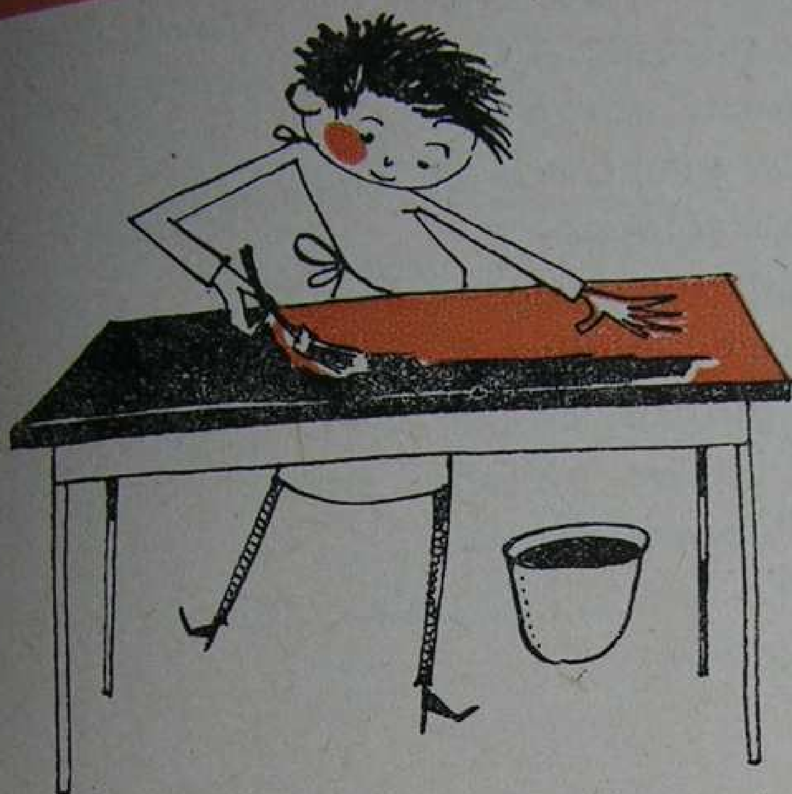
Teraz probówkę z otrzymanym chlorowodorkiem aniliny ogrzewaj na łaźni wodnej, po czym dodawaj powoli 2 ml aniliny. Po 20 minutach ogrzewania na dnie probówki zbierze się szary osad. Osad ten odsącz, przemyj zimną wodą, po czym rozpuść w paru mililitrach stężonego H_2SO_4.



dwufenyloamina

Tak otrzymany roztwór dwufenyloaminy w H_2SO_4 jest nadzwyczaj czułym odczynnikiem na HNO_3. Już nawet wobec śladów tego kwasu powstaje wyraźne niebieskie zabarwienie.

No, ale o anilinie i barwach pomówimy znacznie dokładniej w następnym, a jednocześnie ostatnim rozdziale.



17. ANILINA I BARWNIKI

Tyle się naczytałeś i nasłuchałeś do tej pory o doniosłej roli aniliny jako surowca do produkcji barwników, że chyba już jest najwyższy czas, abyś dokonał jakiejś barwnej syntezy.

Tylko w jakim kolorze życzysz sobie, abyśmy wykonali taką syntezę, w czerwonym, żółtym czy czarnym?

Czarnym! Zgoda. Zaczynamy od czarnego, a więc od czerni anilinowej.

Do zlewki wlej 50 ml wody i rozpuść w niej 2 g dwuchromianu potasu, $K_2Cr_2O_7$. Następnie dodaj 1 ml stężonego kwasu siarkowego.

Osobno w probówce do 1 ml aniliny dodaj 1 ml stężonego kwasu solnego.

Po dokładnym wymieszaniu w ten sposób powstałego chlorowodorku aniliny — wlej do niego roztwór dwuchromianu potasu. Całość wymieszaj bagietką. W zlewce pojawi się barwa zielona, potem ciemnoniebieska, aż wreszcie głęboka czerń.

Brawo! To znaczy, że dokonałeś syntezy barwnika — czerni anilinowej.

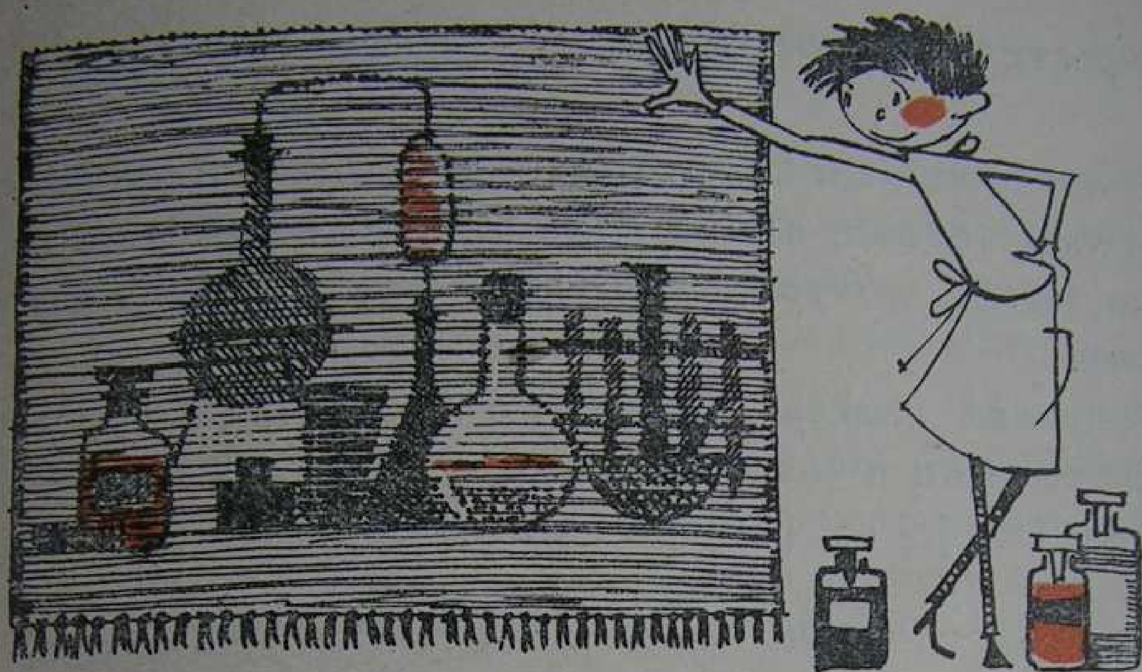
Coś dla naszego laboratorium

Najwyższy już czas, aby anilinę zaprząc do pożytecznej pracy dla Twego domowego laboratorium. Za jej pomocą możesz nadać piękną czarną barwę sklejce lub drewnianemu blatowi stołu, na którym przeprowadzasz doświadczenia.

Warto dodać, że dzięki wielkiej trwałości czerni anilinowej stosowana jest ona powszechnie do barwienia stołów laboratoryjnych.

Do 10 ml aniliny, wlanej do większej zlewki, dodaj 10 ml stężonego kwasu solnego, całość dokładnie mieszaj, a gdy już powstanie jednorodny roztwór, dodaj 85 ml wody. Będzie to roztwór chlorowodorku aniliny.

W oddzielnej zlewce 10 g dwuchromianu potasu, $K_2Cr_2O_7$, rozpuść w jak najmniejszej ilości wody, dodaj



5 ml stężonego H_2SO_4, a następnie 0,5 g siarczanu miedziowego, $CuSO_4$. Wreszcie całość bardzo dokładnie wymieszaj.

Przystępując do barwienia drewna lub sklejki, suchą i czystą ich powierzchnię pokryj cienko, lecz równomiernie roztworem chlorowodorku aniliny. Po całkowitym wyschnięciu powierzchnię drewna lub sklejki pokryj roztworem dwuchromianu. Kolejne nasycanie chlorowodorkiem aniliny, a następnie roztworem dwuchromianu powtarzaj 3—4 razy, aż do uzyskania głębokiej czerni.

Po uzyskaniu już pożądanej barwy powierzchnię drewna musisz natrzeć gorącą parafiną lub woskiem. Tak wykończona powierzchnia stołu laboratoryjnego jest i estetyczna, i bardzo trwała.

Na początku dwuazowanie

Dwuazowaniem nazywamy reakcję zachodzącą między pierwszorzędową aminą aromatyczną i kwasem azotawym, HNO_2, w wyniku której powstaje związek dwuazoniowy.

Ponieważ reakcja dwuazowania zachodzi wyłącznie w środowisku kwaśnym, bierze w niej udział nie wolna amina, lecz jej sól (zwykle chlorowodorek lub siarczan).



$$C_6H_5NH_2 + HCl \rightarrow (C_6H_5NH_3)^+Cl^-,$$

anilina chlorowodór chlorowodorek aniliny



$$(C_6H_5NH_3)^+Cl^- + HO\cdot NO \rightarrow (C_6H_5-N\equiv N)^+Cl^- + 2H_2O.$$

chlorowodorek aniliny kwas azotawy chlorek benzenodwuazoniowy

Do dwuazowania nie używa się wolnego kwasu azotawego, gdyż związek ten jest nietrwały i szybko ulega rozkładowi, lecz roztworu azotynu sodowego, który wkrapla się do silnie zakwaszonego roztworu soli aminy. W wyniku reakcji podwójnej wymiany powstaje kwas azotawy, który reaguje z aminą



$$NaNO_2 + HCl \rightarrow HNO_2 + NaCl.$$

Pytasz — Po co mi te wszystkie wiadomości? Czy będą one miały dla mnie jakieś praktyczne znaczenie?

Otóż dwuazowanie amin, a następnie tzw. sprzęganie, należy do najważniejszych reakcji, na których opiera się produkcja barwników.

Żółcień anilinowa

Do probówki wlej 10 ml wody i rozpuść w niej 2 g azotynu sodowego, $NaNO_2$. Osobno w drugiej probówce w 5 ml denaturatu rozpuść 0,5 ml aniliny.

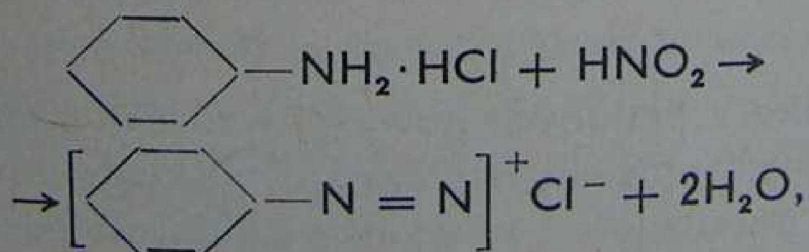
Oba otrzymane roztwory wstaw, w celu silnego oziębienia, do naczynia z lodem.

W tym czasie w kolbce o pojemności 250 ml, umieszczonej też w naczyniu z lodem, zmieszaj 0,5 ml aniliny z 2 ml stężonego HCl. Powstaje dobrze Ci już znany biały osad chlorowodorku aniliny, który rozpuścisz dodając do kolby 10 ml wody.

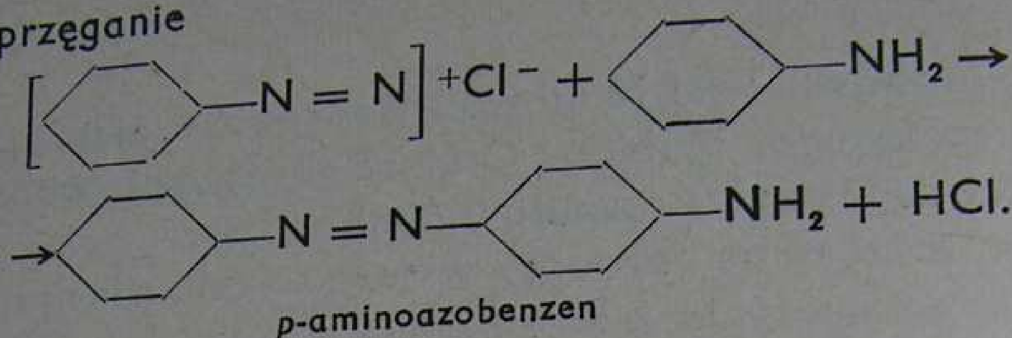
Teraz zawartość kolby musisz bardzo starannie oziębić, po czym dodawaj do niej małymi porcjami z pierwszej probówki również oziębiony roztwór azotynu sodowego.

Po dodaniu całej już ilości roztworu azotynu całość wymieszaj, oziębiaj nadal w lodzie i po 5 minutach dodaj z drugiej probówki alkoholowy roztwór aniliny. Wytworzy się natychmiast żółty osad. Stanowi go barwnik anilinowy o nazwie potocznej żółcień anilinowa. Natomiast jego nazwa chemiczna brzmi *p*-aminoazobenzen. Związek ten powstaje w wyniku następujących reakcji:

a) dwuazowanie



b) sprzęganie



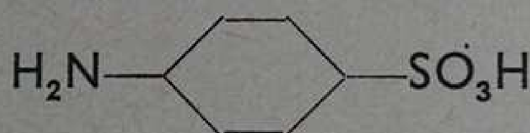
p-aminoazobenzen

Pierwszy krok do otrzymania oranżu metylowego

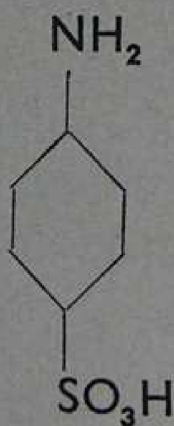
Tym razem zajmiemy się syntezą barwnika, który jest równocześnie wskaźnikiem, czyli indykatorem.

Jak pewnie się już domyślasz, chodzi o barwnik zwany oranżem metylowym.

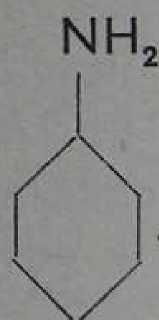
Do jego wykonania potrzebny Ci będzie kwas sulfanilowy



oraz dwumetyloanilina.



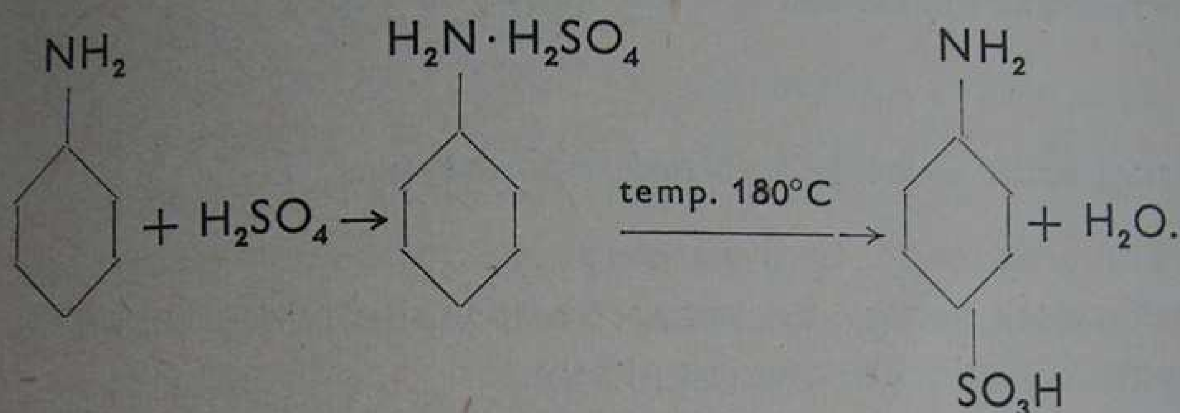
kwas sulfanilowy



anilina

Jak wynika z podanych powyżej wzorów, kwas sulfanilowy uważać możemy za bardzo bliskiego krewnego aniliny, bo powstaje on w wyniku sulfonowania aniliny.

Mianem sulfonowania określamy reakcję wprowadzania do związków organicznych grupy sulfonowej, SO_3H. Czynnikiem sulfonującym bywa najczęściej stężony kwas siarkowy. W Twoim konkretnym przypadku sulfonowanie aniliny ma przebieg następujący:



Do kulistej kolby o pojemności 250 ml wlej 25 ml stężonego kwasu siarkowego, a następnie bardzo małymi porcjami (po 1 ml co kilka minut) dodawaj 8 ml świeżo przedestylowanej aniliny. Następnie kolbę zamknij chłodnicą zwrotną, wstaw do łaźni olejowej i ogrzewaj do temp. 185°C przez około 2 godziny, często wstrząsając jej zawartość. Po tym czasie musisz skontrolować, czy cała anilina uległa sulfonowaniu. W tym celu małą próbkę cieczy z kolbki zobojętnij roztworem NaOH. Jeżeli nie wystąpi charakterystyczny zapach aniliny, sulfonowanie uznajesz za zakończone. Zdejmij wówczas kolbę z łaźni olejowej, jej zawartość ostudź do ok. 100°C, po czym wlej do kolby 40 ml gorącej wody. Po silnym zamieszaniu płyn wylej do dużej zlewki, po czym do kolby wlej nową porcję 40 ml wrzącej wody. Czynność ługowania (wypłukiwania) kwasu sulfanilowego z kolby powtarzaj 3 razy, używając po 40 ml wrzącej wody.

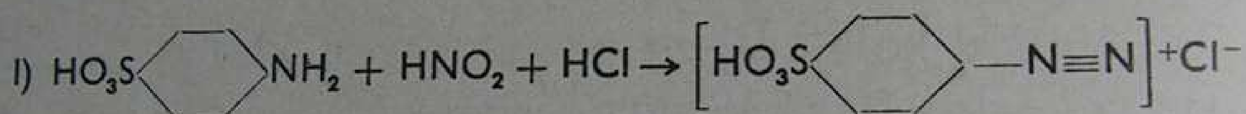
Do zlewki z zebranym roztworem dodaj łyżeczkę węgla aktywnego, całość zmieszaj i gotuj 10 minut. Następnie roztwór przesącz przez fałdowany sączek z bibuły.

Po oziębieniu z klarownego przesączu wykrystalizują błyszczące kryształki kwasu sulfanilowego.

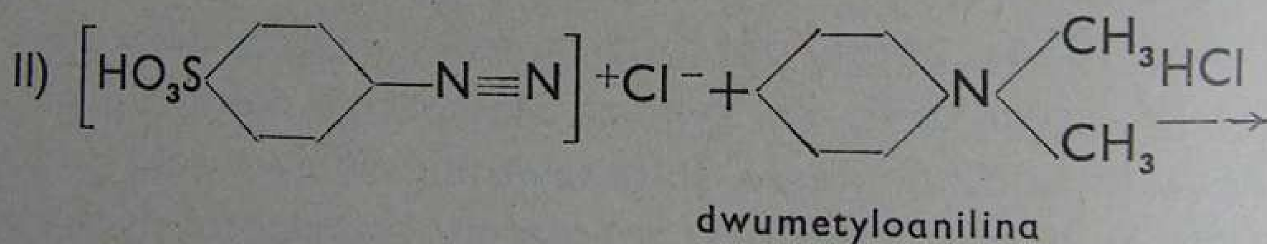
Drugi krok — otrzymywanie heliantyny

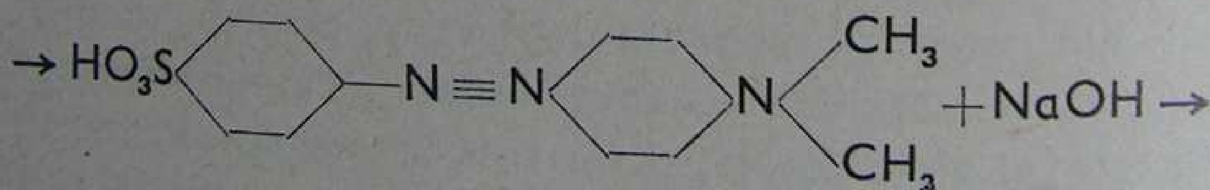
Przebiega ona w dwu etapach.

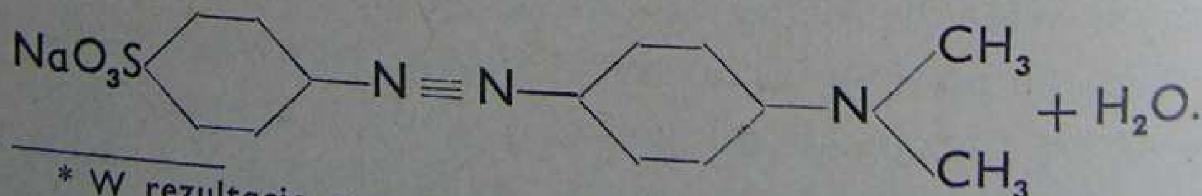
Pierwszy polega na przeprowadzeniu kwasu sulfanilowego w związek dwuazoniowy



Z kolei — drugi etap syntezy to sprzęgnięcie związku dwuazoniowego z dwumetyloaniliną*.







* W rezultacie otrzymujemy sól sodową, która stanowi barwnik heliantynę.

Po tym teoretycznym wstępie możesz już przystąpić do syntezy.

W zlewce o pojemności 100 ml rozpuść 2 g wodorotlenku sodu w 50 ml wody, dodaj 10,5 g krystalicznego kwasu sulfanilowego i ogrzewaj na łaźni wodnej aż do rozpuszczenia się kryształów.

Następnie roztwór oziębⁿ do temperatury pokojowej, sprawdź odczyn papierkiem lakmusowym (powinien być obojętny lub lekko zasadowy), dodaj 3,7 g azotynu sodowego i całość przelej do wkraplacza.

Osobno do zlewki 500 ml umieszczonej w misce z lodem, zaopatrzonej w termometr 0—30°C, wsyp 60 g drobno potłuczonego lodu i dodaj 10,5 ml stężonego kwasu solnego.

W ten sposób masz już w zlewce i wkraplaczu przygotowane mieszaniny do pierwszego etapu syntezy, tzn. do dwuazowania.

Pręcikiem szklanym powoli, lecz nieustannie, mieszaj zawartość zlewki i równocześnie z wkraplacza dodawaj roztwór azotynu, ale dosłownie po parę kropli. Zwracaj przy tym baczną uwagę na termometr, gdyż temperatura zawartości zlewki nie może przekroczyć 5°C. Pamiętaj, że tutaj niczego nie przyspieszysz. Jeżeli wlejesz większą porcję roztworu azotynu, natychmiast skoczy temperatura całej mieszaniny, a wówczas możesz pożegnać się z barwnikami.

Po dodaniu już całego roztworu z wkraplacza zlewkę pozostaw w miseczce z lodem jeszcze przez 15 minut, a w tym czasie przygotuj odczynniki do drugiego etapu syntezy, tj. do sprzęgania.

W zlewce o pojemności 50 ml odważ 6,5 g świeżo przedestylowanej dwumetyloaniliny, którą rozpuść w 10 ml rozcieńczonego (1:1) kwasu solnego. Roztwór ten wlej energicznie mieszając do zlewki z uprzednio otrzymaną solą dwuazoniową.

Nareszcie oranż metylowy

Sprzęganie zachodzi natychmiast, w wyniku czego wydziela się czerwony osad barwnika. Jest to barwnik heliantyna.

Jeżeli barwnik ten, stanowiący p, p -N, N- dwumetyloaminoazobenzenosulfonowy, przez dodanie wodorotlenku sodu przeprowadzisz teraz w sól sodową, to otrzymasz wreszcie tak pożądany i oczekiwany wskaźnik — oranż metylowy. Zawartość zlewki mieszaj w ciągu 10 minut i następnie dodawaj powoli roztwór 4 g wodorotlenku sodu w 40 ml wody. Teraz, wskutek powstania soli sodowej, Twoja mieszanina zmienia natychmiast barwę z czerwonej na oranżową. Wytrącony barwnik ma konsystencję pasty, jest drobnokrystaliczny i w tej postaci bardzo trudny do odsączenia.

Aby otrzymać oranż metylowy w postaci krystalicznej, zlewkę umieść na gorącej łaźni wodnej i ogrzewaj aż do rozpuszczenia barwnika. Następnie dodaj 10 g chlorku sodu i mieszaj aż do rozpuszczenia się soli.

Następnie zlewkę wstaw do miski z wodą i, stale mieszając, ochłodź jej zawartość do temperatury pokojowej. Wytrąca się oranż metylowy w postaci małych błyszczących płatków. Wydzielone kryształy odsącz na lejku

sitowym. Otrzymany barwnik jest zanieczyszczony chlorkiem sodu i należy go oczyścić przez krystalizację z wody. W tym celu wilgotny produkt przenieś do zlewki ustawionej na łaźni wodnej i rozpuść w 150 ml gorącej wody.

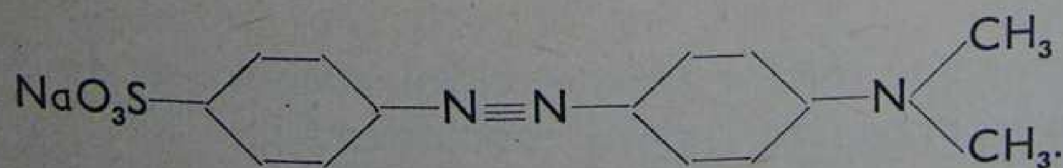
Po rozpuszczeniu się barwnika roztwór ochłodź w misce z lodem. Podczas oziębiania roztwór musisz mieszać pręcikiem szklanym, aby oranż metylowy wykrystalizował w postaci drobnych, jednolitych kryształów. Kryształy odsącz na lejku sitowym i przemyj wodą destylowaną: po dokładnym wyciśnięciu i odessaniu wody bibułą barwnik przenieś do krystalizatora i pozostaw tam do całkowitego wyschnięcia.

Otrzymasz około 13—14 g oranżu metylowego, tj. w przybliżeniu 85% wydajności teoretycznej.

Jak oranż metylowy zmienia barwę?

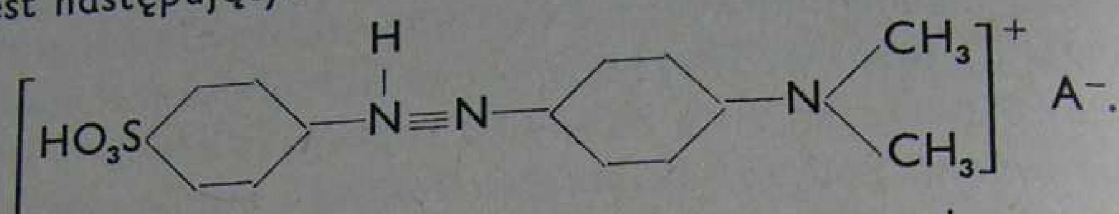
Barwnik ten, obok lakmusu i fenoloftaleiny, jest w laboratoriach chemicznych najbardziej pospolitym wskaźnikiem odczynu roztworów.

W środowiskach alkalicznych aż do słabokwaśnych, heliantyna, czyli oranż metylowy, przybiera barwę żółtą. Budowę jej cząsteczek, a ściśle mówiąc, soli sodowej, możemy przedstawić tak:



Natomiast gdy środowisko staje się bardziej kwaśne, wskutek zmian zachodzących w cząsteczkach, heliantyna

staje się czerwona. Wzór takiej czerwonej cząsteczki jest następujący:



We wzorze tym A^- symbolizuje anion reszty kwasowej.

Mając już gotowy barwnik indykator oranż metylowy, możesz wykonać następujące doświadczenie.

Pracę rozpocznij od wykonania 0,2% wodnego roztworu oranżu metylowego. Następnie do zlewki napełnionej 20 ml wody dodaj parę kropli roztworu wodorotlenku sodu lub potasu, a później dodaj 3—5 kropli roztworu Twego wskaźnika.

Barwa całości stanie się wyraźnie żółta.

Osobno do zlewki napełnionej 20 ml wody dodaj parę kropel kwasu solnego oraz 3—5 kropli roztworu wskaźnika.

Barwa będzie wyraźnie czerwona.

Zlewkę z żółtym roztworem postaw na kartce białego papieru (aby uzyskać tło), po czym pipetką, ale dosłownie po 1 kropli, dodawaj bardzo rozcieńczony, 2—3% roztwór kwasu solnego. Po dodaniu każdej kropli całość mieszaj pręcikiem szklanym oraz bacznie obserwuj barwę roztworu.

Postępując tak, w pewnej chwili zauważysz, że Twój roztwór przybiera barwę cebulowożółtą. Taka barwa jest oznaką osiągnięcia zobojętnienia. Bowiem roztwory oranżu metylowego w środowisku kwaśnym są czerwone, zaś w alkalicznym — żółte.

TRZEBA SIĘ JUŻ POŻEGNAĆ

Zawsze, nawet po najdłuższej lekturze, nadchodzi w końcu moment rozstania się autora z czytelnikami. Wówczas to zadajemy sobie pytanie:

— I co dalej?

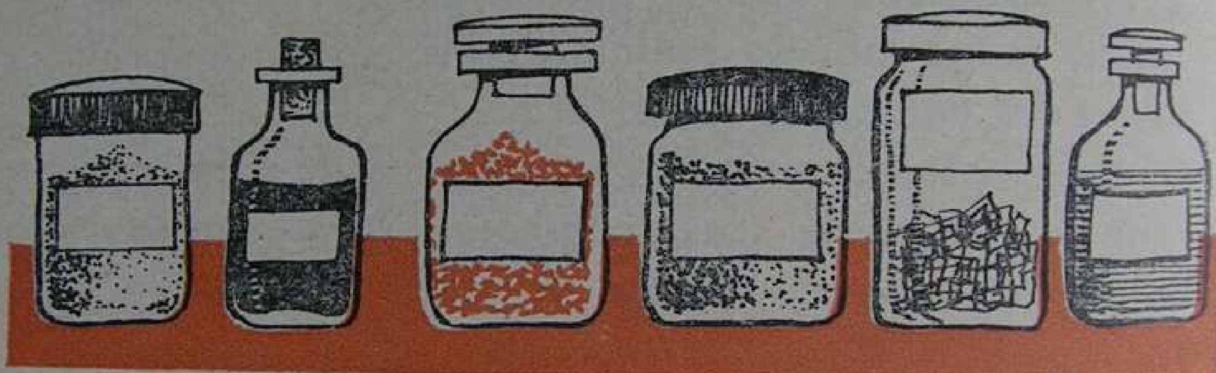
Przypuszczalnie to samo pytanie zadajesz sobie teraz i Ty. Odpowiedzi na nie musisz jednak udzielić sobie sam. Ja mogę jedynie spełniać tu rolę suflera-doradcy. I nawet już zabieram się do pracy.

Skoro zainteresowała Cię, wręcz porwała chemia organiczna, to nie tracąc czasu pogłębiaj i rozszerzaj zdobyte wiadomości. Pewną pomocą w takim przypadku będą książki podane w poniższym spisie:

Jan Gancarz: *Cukry*, PZWS, 9 zł.
S. Sękowski, S. Szostkiewicz: *Świat tworzyw sztucznych*, WP, 30 zł.
J. Stobiński: Chemia i życie, NK, 30 zł.
H. Lieb, W. Schöniger: *Preparatyka organiczna na skalę półmikro*, PWN, 13 zł.
D. J. Cram, G. S. Hammond: *Chemia organiczna*, WNT, 120 zł.
O.W. Pałładin: *Biochemia*, PZWL, 54 zł.
Praca zbiorowa: *Biochemia praktyczna*, PZWL, 20 zł.
J. Dobrowolski; *Chemia analityczna*, PZWL, 54 zł.
Z. Jerzmanowska: *Preparatyka organicznych związków chemicznych*, PZWL, 30 zł.
B. Bobrański: *Preparatyka organicznych środków leczniczych*, PZWL, 23 zł.

Jasne, że na początek powinieneś korzystać z książek i podręczników obejmujących całokształt chemii organicznej. Dopiero z czasem, gdy Twoje zamiłowania i zainteresowania skrystalizują się, obierzesz sobie którąś z węższych dziedzin, np. cukry, barwniki, tworzywa sztuczne czy białka.

Z pewną dozą prawdopodobieństwa muszę jednak założyć, że mimo początkowego zapału chemia organiczna nie zdobyła Twego serca. Wobec tego pozostań przy chemii nieorganicznej bądź też fizycznej.



Spotkamy się wówczas za jakiś czas na stronach następnej książeczki z serii „Chemia dla Ciebie". Będzie to dalszy ciąg „Mojego laboratorium" opisującego szczegółowiej własny warsztacik chemiczny i podstawowe czynności i odczynniki, jak też książka poświęcona najrozmaitszym reakcjom fotochemicznym, o którą również prosi wielu kolegów. A więc — do zobaczenia.



Tablica 1

Charakterystyczne dane węglowodorów nasyconych

Nazwa węglowodoru	Wzór chemiczny sumaryczny	Temp. topnienia °C	Temp. wrzenia °C	Ciężar właściwy G/cm³
Metan	CH_4	—182,6	—161,4	0,424
Etan	C_2H_6	—172,0	—88,6	0,546
Propan	C_3H_8	—187,1	—42,2	0,582
Butan	C_4H_{10}	—135,0	—0,5	0,579
Pentan	C_5H_{12}	—129,7	36,1	0,626
Heksan	C_6H_{14}	—95,3	68,7	0,659
Heptan	C_7H_{16}	—90,6	98,4	0,684
Oktan	C_8H_{18}	—56,8	125,6	0,703
Nonan	C_9H_{20}	—53,7	150,7	0,718
Dekan	$C_{10}H_{22}$	—29,7	174,0	0,730
Undekan	$C_{11}H_{24}$	—25,6	195,8	0,740
Dodekan	$C_{12}H_{26}$	—9,9	216,2	0,749
Tridekan	$C_{13}H_{28}$	—6,0	230,0	0,757
Tetradekan	$C_{14}H_{30}$	+5,5	251,0	0,764
Pentadekan	$C_{15}H_{32}$	10,0	270,5	0,765
Heksadekan	$C_{16}H_{34}$	18,0	287,1	0,774
Heptadekan	$C_{17}H_{36}$	21,9	303,0	0,776
Oktadekan	$C_{18}H_{38}$	28,0	317,0	0,777
Nonadekan	$C_{19}H_{40}$	31,8	332,0	0,777
Eikozan	C_2H_{42}	36,4	rozkład	0,778

SPIS ROZDZIAŁÓW

Cena zł 38.—

